



Coloration superficielle du béton frais via l'agent de décoffrage : comparaison avec la technique de peinture à fresque

Éléonore Gueit

► To cite this version:

Éléonore Gueit. Coloration superficielle du béton frais via l'agent de décoffrage : comparaison avec la technique de peinture à fresque. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2012. Français. NNT : 2012ENMP0004 . pastel-00686903

HAL Id: pastel-00686903

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00686903>

Submitted on 11 Apr 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

École doctorale n°364 : Sciences Fondamentales et Appliquées

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris

Spécialité « Sciences et Génie des Matériaux »

présentée et soutenue publiquement par

Éléonore GUEIT

le 14 février 2012

Coloration superficielle du béton frais via l'agent de décoffrage

Comparaison avec la technique de peinture à fresque

Directeur de thèse : **Evelyne DARQUE-CERETTI**

Jury

M. Marc AUCOUTURIER, Directeur de Recherche Émérite, C2RMF

M. Luc COURARD, Professeur, Université de Liège

M. David QUÉRÉ, Directeur de Recherche CNRS, ESPCI

Mme Evelyne DARQUE-CERETTI, Maître de Recherche, MINES ParisTech, CEMEF

M. Éric FELDER, Maître de Recherche, MINES ParisTech, CEMEF

M. Matthieu HORGNIES, Ingénieur de Recherche, Lafarge Centre de Recherche

Mme Solène DELAHOUSSE, Artisan fresquiste

Président du jury

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Membre invité

MINES ParisTech

Centre de Mise en Forme des Matériaux

Rue Claude Daunesse B.P. 207, 06904 Sophia Antipolis Cedex, France

**T
H
È
S
E**

Ce que je souhaite, c'est que ces essais incitent les chimistes à mettre au point, grâce à leur science que je ne possède pas, la question de l'adhérence de la couleur au ciment frais, au moment de la prise, et de la manière dont les différents oxydes peuvent se comporter au contact du ciment.

Établies sur des données scientifiques précises, ces tentatives empiriques pourraient alors se généraliser d'une façon intéressante pour l'emploi décoratif du ciment.

Henri-Marcel Magne, 1923

Remerciements

Avant de me lancer dans l'exercice des remerciements, je n'avais pas réalisé à quel point la liste des personnes ayant contribué de près ou de loin à ce travail est longue. J'adresse donc ma très sincère gratitude à tous ceux qui ont apporté une pierre à cet édifice, en espérant n'oublier personne dans la liste qui va suivre.

En tout premier lieu, je tiens à remercier très sincèrement les trois personnes qui ont été à l'origine et au cœur de ce travail : Evelyne Darque-Ceretti, Marc Aucouturier et Matthieu Horgnies. C'est grâce à leurs idées et à leurs efforts combinés que cette thèse a pu voir le jour et se dérouler dans d'aussi bonnes conditions.

À Evelyne, merci de m'avoir ouvert la porte de ton bureau il y a maintenant 5 ans, de m'avoir écoutée et d'avoir cru en moi. Merci pour la grande confiance que tu m'as accordée pendant ma thèse, et aussi pour avoir su me rassurer, surtout vers la fin ! Merci enfin pour ta curiosité de tout et pour les échanges que nous avons pu avoir sur plein de sujets.

À Marc, merci de m'avoir accueillie au C2RMF pour mon stage et d'avoir permis que j'y reste partiellement pour ma thèse. Merci pour votre façon passionnée de transmettre vos connaissances, pour les réflexions sur AGLAE, pour les longues discussions toujours enrichissantes. Et merci aussi d'avoir encadré le stage de Marine !

À Matthieu, merci d'avoir œuvré avec autant d'énergie à la concrétisation de cette thèse. Merci de m'avoir permis de me reposer sur toi pour toutes les questions administratives et de ne m'avoir laissé que le meilleur. Merci pour toutes les heures passées dans le labo, pour toutes les idées, mêmes les plus loufoques, pour ton soutien dans les moments de doute, pour la liberté que tu m'as laissée, pour la confiance que tu m'as accordée. J'espère que cette première expérience t'aura donné envie d'encadrer d'autres étudiants avec la même passion et la même énergie !

Je tiens ensuite à remercier les membres de mon jury, pour avoir accepté d'évaluer mon travail et pour avoir lu mes 300 pages avec bonne grâce ! Merci en particulier à David Quéré et Luc Courard, mes deux rapporteurs, pour leurs conseils et suggestions, ainsi qu'à Eric Felder et Solène Delahousse, que j'aurai tous deux l'occasion de remercier pour d'autres raisons plus loin dans ces lignes.

Pour le côté CEMEF de la thèse, je remercie Yvan Chastel, pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire, ainsi que l'ensemble de l'équipe administrative : Patrick Coels, Sylvie Massol, Marie-Françoise Guénégan, Geneviève Anseeuw. Mes remerciements vont également aux nombreuses personnes qui m'ont aidée par leurs conseils, leurs formations, leurs réalisations : Eric Felder pour ses idées sur la mécanique des interfaces, Bernard Monasse pour les discussions sur la couleur et l'optique, Suzanne Jacomet pour la microscopie, Bernard Trigger pour les heures passées à essayer de découper du béton, Cyrille Collin pour ses talents de

photographe, Alain le Floch et toute l'équipe de l'atelier - Francis Fournier, Erick Brotons, Marc Bouyssou - pour la conception des moules transparents (et aussi pour avoir supporté dans la bonne humeur les tonnes de poussière que mes découpes de béton leur ont imposé!), Gilbert Fiorucci pour les tentatives de mesure d'adhérence des pigments.. Merci également à Pierre Montmitonnet pour les échanges pendant réunions de groupes (et les bouteilles de cidre!), ainsi qu'à Sylvie Michel et Brigitte Hanot de la bibliothèque.

Côté Lafarge maintenant, je remercie en premier lieu Paul Acker et Patrick Charrin, qui m'ont accueillie au LCR. Merci à Jean-Philippe Boisvert et Isabelle Dubois, pour avoir suivi régulièrement l'avancement de mon travail et pour leurs contributions et leurs idées. Merci à Jeff Chen pour son écoute, ses suggestions et pour l'intérêt qu'il a porté aux résultats de ce travail.

Je remercie très sincèrement Patrick Tintillier : l'idée des tensioactifs, c'est lui! Qui sait ce que serait ce travail sans cette idée un peu farfelue... Merci Patrick, vraiment. Pour ça, et pour le reste : les pauses café, les blagues...

Je remercie également Mélanie Dykman pour ces litres et ces litres de mortier fabriqués, pour ces tonnes de pigments à nettoyer sans jamais vraiment arriver à s'en débarrasser, pour ces heures passées dans les labos, pour sa bonne humeur constante... Merci!

Mes remerciements vont aussi à Catherine Bouillon pour les innombrables sections polies que je lui ai commandées, et pour toutes les heures passées à les observer, toujours avec curiosité et bonne humeur!

Merci enfin à toutes les autres personnes du LCR qui ont apporté une contribution à ce travail : Isabelle Javierre pour ses idées et propositions, Olivier Gabet, Sylvain Duchamp, Sébastien Lombard, l'équipe d'Analyse et Mesure...

Pour la partie de ces travaux consacrée à l'étude des fresques, je remercie bien évidemment Marine Bayle, pour la qualité de son travail bien sûr, mais aussi pour son enthousiasme permanent et sa motivation à toute épreuve. Les heures passées au sommet de cet échafaudage resteront un grand souvenir! Je remercie toutes les personnes qui nous ont donné accès aux échantillons étudiés : Cécile Garguelle, Elisabeth Gautier-Desvaux, Daniel Level et le père Yannig de Parcevaux pour l'église de Fourqueux, l'évêché de Paris et le père Renaud de la Soujeole pour l'église St Hippolyte, et François Delamare pour les fragments de fresques romaines. Merci à Gérard Torchet pour nous avoir fait découvrir l'église St Hippolyte et ses secrets! Merci enfin au vieux monsieur anonyme sans qui l'échafaudage ne serait peut-être toujours pas démonté à l'heure qu'il est...

Merci à Jacques Faraut, petit fils d'Henri Marret, pour avoir eu la gentillesse de répondre à mes questions sur son grand-père.

Je ne saurais remercier assez Solène Delahousse pour sa contribution à ce travail, et surtout pour son ouverture d'esprit et sa curiosité. Pas facile de laisser des scientifiques s'emparer de son domaine! Merci pour les discussions constructives que nous avons pu avoir ensemble. Un grand merci également à Anne Bouquillon pour nous avoir mises en relation.

Au C2RMF, je remercie toutes les personnes qui m'ont aidée dans mes analyses, à commencer par l'ensemble de l'équipe AGLAE : Laurent Pichon, Claire Pacheco, Lucille Beck et Brice Moignard. Une pensée pour Joseph Salomon, qui avait commencé à m'initier aux secrets d'AGLAE il y a maintenant 8 ans.

Merci également à Jean-Jacques Ezrati pour toute la partie colorimétrie / profilométrie.

Je tiens à remercier les quelques personnes extérieures à ce travail qui ont eu la gentillesse de répondre à mes interrogations : Chafika Djelal et Yannick Vanhove du LAMTI, Françoise Guillieri de l'université de Nice, l'artiste Milène Guermont. Merci également à Luan Nguyen pour m'avoir formée sur le MEB du CRHEA et pour m'y avoir accueillie chaque fois que nécessaire !

Un immense merci maintenant à tous ceux que j'ai croisés pendant ces 3 années et avec qui j'ai partagé plus que du travail... En particulier :

Merci à Innocent et Trystan qui ont partagé mon bureau au CEMEF. Vivent la senseo, les croissants le matin, la rédaction interminable et les épisodes de Dexter après le boulot !!

Merci à Super-Evgeny, Giannis (poissonounet!), Simon, Juan et Ingrid pour ce bel été à Lyon. La pétanque, l'équitation, le jazz sur le parvis de l'opéra, les déjeuners au soleil... c'était top !

Merci à Matthieu, Mélanie, Patrick, Lolotte, Caroline, Nicolas, Delphine, Françoise pour m'avoir intégrée dans leurs soirées.

Merci à Nico, mon colocataire niçois, pour m'avoir hébergée si souvent : merci pour les des-pés, la musique, les soirées n'importe quoi... et surtout pour ton énergie !

Merci à Ana-Portugal, Stéphanie, Benjamin, Catherine, Marine, François pour les déjeuners, les restos, les bars, les randos, les sorties, les soirées, tout ça quoi !

Merci à tous les autres étudiants du cemef croisés pendant ma thèse : Anne, Audrey, Greg, Kim, Vu Thu, Esteban, Jean-François... J'en oublie forcément, mais c'était sympa de se sentir un peu moins seule, surtout vers la fin !

Un grand merci finalement à NémO, qui se reconnaitra, et qui saura pour quoi.

Merci à tous ceux qui m'ont entourée le jour de ma soutenance : merci Papa, Maman et Lydiane pour cette expédition dans le sud et pour avoir tout géré à ma place ! Merci Annie d'avoir relu mon manuscrit et d'avoir fait le déplacement : tu avais dit que tu le ferais, tu as tenu parole ! Merci Marie-Josée pour l'hébergement pendant ma rédaction et au moment de la soutenance. Merci Arno d'être venu exprès ! C'était chouette de vous avoir tous autour de moi ce jour-là. Merci aussi à Anne-Laure, qui n'a pas pu être là, mais qui a largement contribué à ce travail en m'hébergeant lors de mes séjours à Paris !

Et pour terminer, un merci très particulier à Maxime, pour tout.

Notations et abréviations

BUHP Béton à Ultra-Haute Performance
C2RMF Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France
CEM I Classe de ciment constitué à 95% de clinker
CEMEF Centre de Mise en Forme des Matériaux
CIELab Espace colorimétrie $L^*a^*b^*$
CMC Concentration Micellaire Critique
DRX Diffraction de Rayons X
EDS Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
HLB Hydrophilic-Lipophilic Balance
LCR Lafarge Centre de Recherche
MEB Microscopie Électronique à Balayage ou Microscope Électronique à Balayage
MO Microscopie Optique ou Microscope Optique
OE Oxyde d'Éthylène
PCN Point de Charge Nulle
PIXE Particle-Induced X-Ray Emission
PVC Polychlorure de Vinyle
RBS Rutherford Back-scattering Spectroscopy
XPS X-ray Photoelectron Spectroscopy

A Alcool gras éthoxylé C13E3
B Alcool gras éthoxylé C13E5
C Alcool gras éthoxylé C13E10
C₂S Silicate bicalcique $2CaO.SiO_2$
C₃S Silicate tricalcique $3CaO.SiO_2$
CH Hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$
C-S-H Silicates de calcium hydratés
D Alcool gras éthoxylé C17E5
E Amine grasse éthoxylée C12E1
E/C Ratio massique eau/ciment dans une formulation de béton
X_y Solution constituée en masse de $y\%$ du produit *X* et de $(100 - y)\%$ d'eau

ΔE_{av} Écart de couleur dans l'espace CIELab entre une plaque de mortier avant nettoyage et la référence

ΔE_{ap} Écart de couleur dans l'espace CIELab entre une plaque de mortier après nettoyage et la référence

ΔE Écart de couleur dans l'espace CIELab pour une même plaque de mortier avant et après nettoyage

η ($Pa.s$) Viscosité plastique

$\dot{\gamma}$ (s^{-1}) Taux de cisaillement

γ_l ($N.m$) Tension de surface d'un liquide

ρ (kg/m^3) Masse volumique

σ (J/m^2) Énergie interfaciale solide / liquide

τ (Pa) Contrainte

τ_0 (Pa) Contrainte seuil

a^* Coordonnée chromatique vert-rouge dans l'espace CIELab

b^* Coordonnée chromatique bleu-jaune dans l'espace CIELab

C^* Saturation dans l'espace CIELab

d Densité

d_c (m) Diamètre critique de stabilité d'un germe en germination homogène

D_{50} (m) Valeur médiane du diamètre d'un ensemble de particules

h Teinte dans l'espace CIELab

L^* Clarté dans l'espace CIELab

M (kg/mol) Masse molaire

N_a (mol^{-1}) Nombre d'Avogadro

$\%_p$ Pourcentage massique de pigments mesuré par la méthode PIXE dans le mortier

p Proportion de $\%_p$ qui résiste au nettoyage à l'eau et à l'éponge

R ($J/mol.K$) Constante des gaz parfaits

R_a (m) Rugosité arithmétique

S Sursaturation d'une solution aqueuse par rapport à une espèce donnée

t (s) Temps

T (K) Température

\overline{X} Valeur moyenne de la grandeur X sur 10 mesures

Table des matières

I	Introduction : Les bétons et leur coloration	17
1	Contexte et objectifs de l'étude	19
2	La physico-chimie du ciment et du béton	21
2.1	Précisions lexicales	21
2.2	Aperçu historique	21
2.3	Remarque sur les notations chimiques	23
2.4	Fabrication et composition du ciment Portland	23
2.5	Hydratation du ciment	24
2.6	Fabrication et mise en œuvre du béton	28
2.7	Propriétés du béton frais et interactions avec le coffrage	31
2.8	Structure du béton durci	31
2.9	Carbonatation	32
3	La coloration des bétons : méthodes existantes	34
3.1	Coloration dans la masse	34
3.2	Peinture	34
3.3	Durcisseurs colorés	35
3.4	Autres voies de coloration	36
4	Développement d'une nouvelle voie de coloration	37
4.1	Principe	37
4.2	État de l'art	38
4.3	Conclusion et démarche d'étude	44
II	Étude de la technique de la fresque	47
	Introduction	49
1	Étude bibliographique	50
1.1	Précisions lexicales	50
1.2	Aperçu historique	50
1.3	Sources bibliographiques	50
1.4	Préparation du support	51
1.5	Les pigments	52
1.6	Le liant	52
1.7	Réalisation de la fresque	53

1.8	Prise de l'enduit et adhésion des pigments	54
1.9	Un écart à la tradition : la fresque sur ciment	55
2	Étude de fresques existantes	58
2.1	Les œuvres étudiées	58
2.2	Protocole d'étude	60
2.3	Observations générales	61
2.4	Étude colorimétrique	65
2.5	Analyse des prélèvements	70
2.6	Identification des pigments	78
2.7	Synthèse	79
3	Reconstitutions en laboratoire	81
3.1	Réalisation des panneaux	81
3.2	La fresque sur chaux	82
3.3	La fresque sur ciment	85
3.4	Synthèse	89
4	Les techniques de la fresque et leurs mécanismes d'action	90
4.1	Mécanismes de formation de la "vraie" fresque	90
4.2	Conséquences du lissage	92
4.3	Utilisation d'un liant	93
4.4	Cas du ciment	94
	Conclusion	95

III Influence des conditions de coffrage sur la coloration et l'état de surface de plaques de mortiers 97

	Introduction	99
1	Choix et caractérisation des matériaux utilisés	100
1.1	Le mortier	100
1.2	Les pigments	103
1.3	Les agents décoffrants	108
1.4	Les coffrages	116
2	Mode opératoire	119
2.1	Coulage vertical	119
2.2	Coulage horizontal	121
2.3	Résumé	122
3	Protocole de caractérisation des plaques de mortier	123
3.1	Définition du protocole	123
3.2	Méthodes usuelles	124
3.3	Analyse par faisceau d'ions	124

4	Caractérisation des surfaces de référence	128
4.1	Aspect général	128
4.2	Propriétés de texture	129
4.3	Microstructure	130
4.4	Composition de surface	131
4.5	Couleur	134
5	Caractérisation des plaques de mortier colorées	135
5.1	Répartition des pigments à la surface du mortier	135
5.2	Quantité de pigments transférés	141
5.3	Répartition des pigments en profondeur	149
5.4	Propriétés de texture	165
5.5	Composition et microstructure de surface	171
6	Évaluation de l'ancrage des pigments par colorimétrie	179
6.1	Propriétés colorimétriques des plaques de mortiers pigmentées	179
6.2	Relation entre propriétés colorimétriques et propriétés physiques	181
6.3	Relation entre ΔE et quantité de pigments retirée au nettoyage	185
7	Synthèse des résultats	192
7.1	Degré d'influence de chaque paramètre	192
7.2	Bilan de l'influence de la nature du tensioactif	192
7.3	Bilan de l'influence du mode d'application de l'agent décoffrant	195
7.4	Bilan de l'influence de la nature du pigment	195
7.5	Bilan de l'influence de la quantité de pigments en solution	195
7.6	Bilan de l'influence de la formulation du mortier	196
7.7	Bilan de l'influence du mode de coulage	196
IV	Mécanismes de transfert et d'adhésion des pigments	197
	Introduction	199
1	Interactions entre les pigments et les agents décoffrants	200
1.1	Stabilité des pigments en solution	200
1.2	Interactions avec les agents décoffrants	200
1.3	En résumé	206
2	Interactions entre l'agent décoffrant et les coffrages	207
2.1	Mesure des angles de contact	207
2.2	Structuration des films sur les plaques d'acier	209
3	Comportement de l'interface mortier - agent décoffrant - acier pendant le coulage vertical	211
3.1	Comportement physico-chimique	211
3.2	Comportement mécanique	219
3.3	Observation du coulage vertical à travers une paroi transparente	222

4	Comportement de l'interface mortier - coffrage pendant le coulage horizontal	230
5	Comportement de l'interface mortier - agent décoffrant - coffrage pendant la prise	232
5.1	Influence de l'agent décoffrant sur l'hydratation	232
5.2	Influence de l'agent décoffrant sur la cristallisation des hydrates	233
5.3	En résumé	235
6	Modes d'adhésion des pigments	236
6.1	Dépôt d'une couche de pigment en surface	236
6.2	Ancrage dans la rugosité	236
6.3	Formation d'une interphase	236
6.4	Rôle de la portlandite	237
6.5	Conséquences du vieillissement	238
7	Synthèse des mécanismes et conclusion	239
7.1	Propriétés de l'agent décoffrant	239
7.2	Propriétés des pigments	241
7.3	Propriétés du mortier	242
7.4	Conclusion	242
	Conclusion générale	245
	Bibliographie	251
	Liste des produits utilisés	261
	Glossaire	263
	ANNEXES	265
A	Données supplémentaires sur l'étude de la fresque	267
A.1	Publications étudiées dans la revue bibliographique	267
A.2	Pigments utilisés en peinture à fresque	268
A.3	Chemin de Croix de Fourqueux	269
A.4	Relevés colorimétriques et prélèvements sur la fresque de St Hippolyte	271
A.5	Prélèvement sur les panneaux de Fourqueux	272
B	Méthodes de caractérisation	273
B.1	Microscopie optique	273
B.2	Enrobage et polissage des sections	273
B.3	Microscopie Électronique à balayage	273

B.4	Diffraction de Rayons X	274
B.5	Spectrométrie Raman	274
B.6	Granulométrie	274
B.7	Spectrométrie de Photoélectrons	274
B.8	Tensiométrie	275
B.9	Porosimétrie par Intrusion de Mercure	276
B.10	Profilométrie optique	276
B.11	Mesure des angles de goutte	276
B.12	Calorimétrie isotherme	277
C	Colorimétrie	278
C.1	La couleur : une introduction	278
C.2	Les espaces colorimétriques	279
C.3	Instrumentation	279
D	Lecture d'un spectre RBS	281
E	Influence de l'agent décoffrant sur la germination et la croissance des cristaux de portlandite	283

PREMIÈRE PARTIE

INTRODUCTION : LES BÉTONS ET LEUR COLORATION

1	Contexte et objectifs de l'étude	19
2	La physico-chimie du ciment et du béton	21
3	La coloration des bétons : méthodes existantes	34
4	Développement d'une nouvelle voie de coloration	37

1 Contexte et objectifs de l'étude

“Il se força à rouvrir [les yeux] et focalisa sur le béton vert clair déprimant du mur. L’hôtel de police datait du début des années soixante-dix, et il avait probablement été conçu par un architecte spécialisé en institutions de l’État avec leur penchant pour le carré, le béton et les couleurs vert sale.”¹

Les réflexions de ce policier fictif, inventé par la romancière Camilla Läckberg, illustrent très efficacement l'image négative que le béton éveille encore dans l'imaginaire collectif. En dépit des progrès considérables réalisés ces dernières dizaines d'années dans le domaine de l'esthétique des bétons, le grand public y voit encore trop souvent un matériau terne, gris, salissant, destiné à une construction de masse bon marché et sans intérêt architectural.

Parmi les différentes propriétés du béton, la principale responsable de cet *a priori* est probablement sa couleur, ou plutôt son absence de couleur. Le béton est un matériau faiblement chromatique, dont la “couleur” perçue par l'œil varie sur une échelle de gris, allant du blanc au gris foncé selon le ciment utilisé. Couplée dans le cas d'un béton standard à des défauts fréquents d'homogénéité de teinte et à une forte sensibilité au tachage par des agents extérieurs, cette propriété a largement contribué à l'élaboration de l'image négative du béton.

L'obtention d'un béton aux couleurs vives et variées, ou bien orné d'éléments décoratifs, passe nécessairement par l'ajout de pigments, soit dans la masse soit sous forme de revêtement extérieur type peinture. Ces deux solutions, parfaitement fonctionnelles, sont couramment utilisées ; elles présentent cependant des inconvénients d'ordre économique, pratique ou environnemental qui seront détaillés plus loin dans cette partie.

L'objectif de ce travail de thèse, financé par Lafarge, est de développer un mode alternatif de coloration des bétons, qui consiste à tirer parti de l'étape de coffrage pour transférer des pigments depuis l'agent de décoffrage vers la surface du béton. Cette technique présente le double avantage de supprimer l'étape de post-traitement nécessaire à l'application d'une peinture, et de diminuer la quantité de pigments nécessaire par rapport à une coloration dans la masse. Le principe général sous-jacent est de réaliser, à moindre coût, un béton brut de décoffrage ayant la couleur et les propriétés de surface souhaitées.

Au-delà du simple problème de la couleur et de l'esthétique, l'enjeu est en réalité plus large. Ce procédé de transfert de pigments peut tout à fait être transposé à d'autres types de particules fonctionnalisantes, par exemple du dioxyde de titane photocatalytique.

Par ailleurs, derrière la question du transfert des particules se pose celle de l'influence de l'agent décoffrant sur les propriétés de surface des bétons, ainsi que celle de la durabilité des propriétés esthétiques. Est-il possible de contrôler ces propriétés en choisissant judicieusement l'agent décoffrant ? L'agent décoffrant peut-il, avec ou sans particules fonctionnalisantes, conférer de nouvelles propriétés au béton ? Quel est l'impact du vieillissement à long terme ? Ces questions sont essentielles, aussi bien d'un point de vue applicatif que fondamental. Les interactions entre le béton frais et l'agent décoffrant sont en effet relativement mal connues, les surfaces de béton ayant pendant longtemps reçu peu d'attention de

1. La Princesse des glaces, Camilla Läckberg, 2008, éditions Actes Sud

la communauté scientifique.

Cette première partie, qui tient lieu d'introduction, a trois vocations. La première est de fournir un aperçu des propriétés et des caractéristiques du béton, matériau complexe. Le but n'est pas de synthétiser l'ensemble des connaissances sur le sujet, mais de sélectionner celles qui paraissent pertinentes et nécessaires à la lecture et à la compréhension des parties suivantes.

Le second objectif de cette partie introductive est de présenter brièvement les techniques courantes de coloration des bétons, leurs caractéristiques et leurs principaux inconvénients.

Finalement, cette partie a pour but de présenter le procédé de coloration alternatif étudié dans ces travaux, de dresser un aperçu des ressources bibliographiques disponibles pour aborder les problématiques traitées et d'exposer la démarche d'étude adoptée.

2 La physico-chimie du ciment et du béton¹

2.1 Précisions lexicales

Béton, ciment, mortier ... Dans le langage courant, ces termes sont souvent indifféremment utilisés pour désigner le même matériau. En réalité, chacun de ces mots a une signification bien précise.

Le béton est un matériau composite, utilisé essentiellement en construction, formé d'un ensemble de granulats agglomérés entre eux par un liant.

Le ciment est une matière poudreuse qui, au contact de l'eau, forme une pâte plus ou moins visqueuse. Cette pâte durcit progressivement et permet d'agglomérer entre eux des éléments solides, et peut donc servir de liant dans la fabrication d'un béton.

Du ciment au béton, différents termes existent pour désigner le mélange en cours de constitution. Le terme **ciment** désigne exclusivement la poudre réactive qui va servir à fabriquer le liant. Ce liant, constitué d'un mélange eau et ciment, est appelé **coulis**, ou **pâte de ciment**. Un coulis additionné de sable est désigné par le terme **mortier**. Un mortier additionné de graviers, de cailloux et parfois de fibres est appelé un **béton**.

2.2 Aperçu historique

La fabrication d'enduits et de mortiers par l'homme remonte à l'invention de la construction en pierre, qui nécessite des produits de lissage, de ragréage, de jointage, etc. Deux types de matériaux se prêtent bien à ces applications : le plâtre, plutôt utilisé sous forme d'enduit, et la chaux, très largement utilisée à toutes les époques et dans toutes les zones géographiques.

Pure, la chaux se comporte comme un liant aérien et durcit au contact du dioxyde de carbone de l'air par le mécanisme de carbonatation :



En présence d'une source de silicates, par exemple de l'argile, elle devient un liant hydraulique. Sa prise ne se fait plus à l'air, mais au contact de l'eau. Les liants hydrauliques présentent des propriétés de dureté, de résistance et de durabilité en général supérieures à celles des liants aériens.

L'emploi de mortiers de chaux est attesté dès l'âge du Bronze, et a traversé les siècles jusqu'à aujourd'hui [Mac 35]. Pendant longtemps, les propriétés de la chaux ne dépendaient que de l'origine géographique du calcaire utilisé. Les carrières naturellement riches en argiles fournissaient une chaux de meilleure qualité, tandis que les calcaires très purs donnaient des mortiers médiocres. Les propriétés de solidité des enduits étaient par conséquent aléatoires

1. Sauf mention contraire, les informations présentées dans cette section sont tirées des ouvrages [Tay 97], [Ghe 06] et [Kum 06].

et imprévisibles.

L'époque romaine fait exception [Ras 89, Gol 09] : les Romains avaient découvert que l'ajout volontaire de tuiles et de briques concassées, ou encore mieux de cendres volcaniques amassées sur les pentes du Vésuve, aussi appelées pouzzolanes, modifiait significativement les propriétés de la chaux. Celle-ci réagit en effet avec la silice selon une réaction appelée "pouzzolanique" pour former des silicates de calcium particulièrement solides. La recette des Romains leur permettait de faire une utilisation beaucoup plus ambitieuse de la chaux. Mêlée à des granulats, elle devenait une véritable pierre synthétique - un ancêtre du béton. La durabilité des constructions romaines est remarquable, à commencer par celle de l'impressionnante coupole du Panthéon de Rome (Ier siècle avant J.C.).

En dépit de l'admiration qu'elle a toujours suscitée et des sources écrites laissées par des auteurs comme Pline ou Vitruve, la recette du béton romain s'est perdue avec la chute de l'empire. Il a fallu attendre le XIXe siècle pour que, grâce aux progrès combinés de la chimie et de l'industrie, les propriétés de la chaux hydraulique soient redécouvertes, probablement simultanément à plusieurs endroits différents [Sim 05].

C'est l'ingénieur français Louis Vicat qui, le premier, entreprend une classification rigoureuse des chaux et de leurs propriétés hydrauliques en fonction de leur teneur en argiles (figure 2.1). Il est souvent considéré comme l'inventeur officiel du ciment. En 1824, l'anglais Joseph Aspdin brevète le premier ciment artificiel, qu'il baptise "ciment Portland ordinaire" en référence à la couleur des pierres de la presqu'île de Portland sur la Manche. Le terme désigne toujours aujourd'hui le type de ciment le plus couramment utilisé dans la fabrication des bétons modernes.

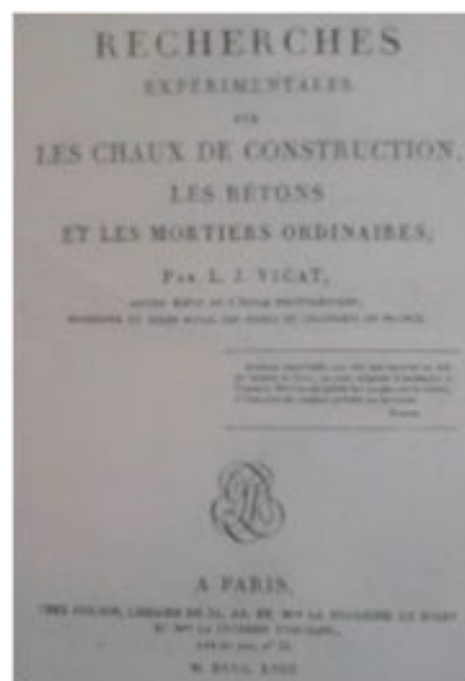


Figure 2.1 – *Travaux de Louis Vicat sur l'hydraulicité des chaux, 1818 [Sim 05]*

La production du ciment se généralise à l'échelle industrielle au début du XXe siècle et atteint un tournant décisif avec l'invention du béton armé, qui permet la réalisation de structures plus audacieuses et sophistiquées. Le béton s'installe ensuite comme une évidence dans le paysage urbain lorsqu'il est massivement utilisé pour la reconstruction de l'Europe d'après-guerre.

La seconde moitié du XXe siècle est marquée par une course vers des bétons aux performances mécaniques toujours plus élevées. En parallèle, le béton s'invite progressivement à l'intérieur des habitations avec un aspect esthétique de plus en plus soigné : c'est l'émergence des bétons cirés, colorés, brossés, désactivés, etc. Les bétons “bruts de décoffrage” ont

davantage de difficultés à rejoindre le cercle fermé des matériaux décoratifs : si leurs imperfections ont enchanté certains courants architecturaux, à l’instar de Le Corbusier et de son “brutalisme”, le grand public exige des surfaces belles, lisses, exemptes de défauts de teinte ou de texture, qu’il est encore difficile de garantir sans post-traitement.

Aujourd’hui, les propriétés attractives du béton - faible coût de revient, durabilité, performances mécaniques, possibilités d’application étendues - en font le matériau de construction le plus largement utilisé dans le monde, avec une production annuelle mondiale équivalente à plus d’un mètre cube par habitant.

2.3 Remarque sur les notations chimiques

Dans ce manuscrit, les phases constitutives du béton seront parfois désignées en utilisant les abréviations propres à l’industrie cimentière et regroupées dans le tableau 2.1. À titre d’exemple, la notation usuelle de la chaux $Ca(OH)_2$ (ou $CaO.H_2O$) devient dans ce système l’abréviation CH .

Notation usuelle	H_2O	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3
Notation abrégée	H	C	S	A	F	M	\bar{S}

Tab. 2.1 – Système de notation utilisé dans l’industrie cimentière

De manière similaire, la masse d’eau contenue dans le béton est notée E et la masse de ciment C . Le ratio massique eau/ciment, caractéristique particulièrement importante, est par conséquent noté E/C .

2.4 Fabrication et composition du ciment Portland

La fabrication du ciment repose sur la calcination d’un mélange de calcaires et d’argiles, en proportion moyenne 80/20. Le mélange est cuit sous forme de poudre ou de pâte à 1450°C , puis refroidi pour obtenir de petites granules solides (jusqu’à 5 cm de diamètre) appelées *clinker*.

La composition moyenne des billes de clinker est décrite dans le tableau 2.2. Les constituants principaux du clinker sont les silicates bi- et tri-calciques C_2S et C_3S : ce sont eux qui, en présence d’eau, vont réagir pour former la phase principale de la matrice du béton.

Dénomination	Notation usuelle	Notation abrégée	Proportion en volume
Silicate tricalcique (alite)	$3CaO.SiO_2$	C_3S	40 à 75%
Silicate bicalcique (belite)	$2CaO.SiO_2$	C_2S	10 à 35%
Aluminate tricalcique	$3CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	C_3A	0 à 15%
Alumino-ferrite tétracalcique	$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	C_4AF	1 à 20%
Chaux libre	CaO	C	< 3%

Tab. 2.2 – Composition en volume d’un clinker Portland

Les billes de clinker sont broyées afin d'obtenir une poudre fine (diamètre maximal des grains : $90\text{ }\mu\text{m}$), dont la granulométrie varie selon les propriétés mécaniques souhaitées pour le béton.

La poudre obtenue est systématiquement additionnée d'une petite quantité de sulfate de calcium, que ce soit sous sa forme hydratée (gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou anhydre (CaSO_4). Cet ajout est nécessaire afin de réguler la prise du ciment : en l'absence de sulfate de calcium, les C_3A réagissent instantanément avec l'eau et provoquent une prise brutale et non souhaitée du mélange.

Différents constituants peuvent ensuite être ajoutés au mélange clinker - gypse, tels que des laitiers de haut-fourneau, des fumées de silice, des pouzzolanes, des cendres volantes ou du calcaire. Les ciments sont classés en différentes familles selon leur composition et les additifs qu'ils contiennent. Le ciment Portland, aussi appelé CEM I, contient 95% de clinker et 5% d'additifs, en grande partie du gypse.

En choisissant des matières premières d'une grande pureté, contenant en particulier très peu d'oxyde de fer, il est possible de fabriquer du ciment blanc, particulièrement apprécié pour des applications décoratives. Outre le choix des matières premières, l'obtention de ciment blanc nécessite quelques précautions de fabrication : une cuisson plus longue à des températures plus élevées (l'oxyde de fer agissant comme un fondant dans le processus de clinkérisation, son absence doit être compensée) dans une atmosphère réductrice pour éviter la formation d'oxydes colorants.

2.5 Hydratation du ciment

Au contact de l'eau, le ciment réagit pour former de nouvelles phases minérales, appelées hydrates. Ce sont ces phases qui possèdent les propriétés adhésives et mécaniques responsables de la solidité du béton et nécessaires à l'agglomération de ses différents constituants.

2.5.1 Théorie de Le Chatelier

Plusieurs théories se sont affrontées pour expliquer les mécanismes d'hydratation du ciment, mais celle qui prévaut aujourd'hui est la théorie de Le Chatelier², qui repose sur des mécanismes de dissolution – précipitation.

Considérons un solide AB qui, au contact de l'eau, se dissout pour former les ions A^+ et B^- . La figure 2.2 décrit l'évolution de la composition de la phase aqueuse au cours du temps. Dans un premier temps, l'eau s'enrichit en ions A^+ et B^- au fur et à mesure que le solide se dissout. Au bout d'un certain temps, la solution passe d'un état de sous-saturation à un état de sursaturation par rapport à l'hydrate A_xBH (point 1), qui se met alors à précipiter lentement. Lorsque la solution atteint la sursaturation maximale (point 2), l'hydrate précipite instantanément, en consommant des ions A^+ et B^- . En conséquence, puisque la solution est appauvrie en ions, la vitesse de dissolution du solide augmente, ce qui conduit à un enrichissement en ions, et donc à la précipitation d'hydrates, etc. (zone en pointillé). Le système finit

2. D'après le chimiste français Henry Le Chatelier (1850 – 1936) et ses travaux sur les équilibres chimiques et l'hydratation des liants minéraux

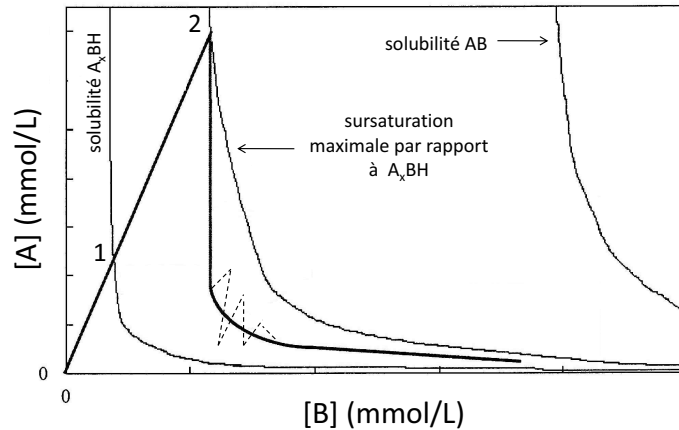


Figure 2.2 – Évolution de la composition de la phase aqueuse lors de la dissolution d'un solide AB . Adapté de [Pou 06]

par se stabiliser lorsque la dissolution de l'anhydre et la précipitation des hydrates s'équilibrent.

En pratique, les réactions ayant lieu au cours de l'hydratation sont nombreuses et complexes (figure 2.3). On propose ici une présentation simplifiée de la principale réaction, et de ses produits : l'hydratation des C_3S .

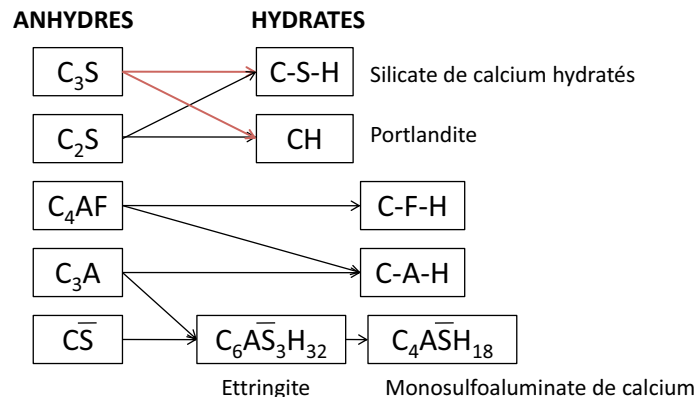


Figure 2.3 – Réactions du ciment Portland avec l'eau. Adapté de [Ghe 06].

2.5.2 Hydratation des C_3S

Les C_3S réagissent avec l'eau en trois étapes :

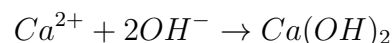
- Dissolution des grains de C_3S :



- Précipitation des silicates de calcium hydratés ($C-S-H$) :



- Précipitation de l'hydroxyde de calcium (CH , aussi appelé portlandite) :



La réaction de dissolution est très rapide et aboutit assez vite à la formation d'une solution sursaturée par rapport aux $C-S-H$. Ceux-ci commencent alors à précipiter sous forme de germes à la surface des grains d'anhydre. Le rapport molaire CaO/SiO_2 des $C-S-H$ étant toujours inférieur à 2, la solution continue de s'enrichir en ions Ca^{2+} malgré la précipitation des silicates et finit par atteindre la sursaturation par rapport à l'hydroxyde de calcium, qui précipite à son tour.

2.5.3 Structure des $C-S-H$

Les $C-S-H$ représentent 50 à 60% du volume solide d'un béton, soit environ 40% du volume total en tenant compte de la porosité. Ce sont eux qui confèrent au matériau ses propriétés mécaniques et sa solidité.

Leur structure très complexe fait encore l'objet de nombreuses discussions. Les $C-S-H$ issus de l'hydratation du ciment présentent un très faible degré de cristallinité – on a coutume de les désigner par le terme “gel de $C-S-H$ ”. Leur nanostructure est une version imparfaite et irrégulière de celle de la 1.4nm-tobermorite, un minéral naturel de formule $Ca_5Si_6O_{16}(OH)_{2.4}(H_2O)$, et consiste en un feuillet de CaO associé de part et d'autre à des tétraèdres de silice (figure 2.4). L'espace entre les feuillets est occupé par des molécules d'eau et des ions calcium [Che 04].

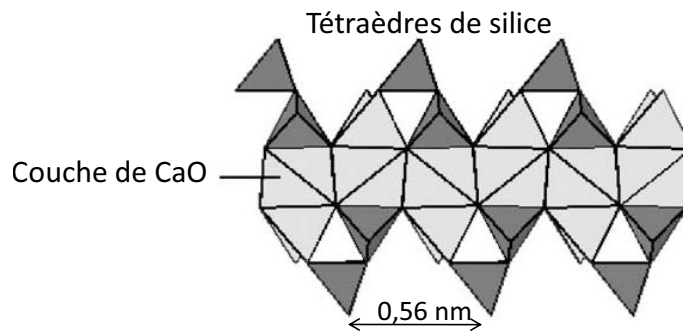


Figure 2.4 – Structure de la 1.4nm-tobermorite [Che 04]

La stoechiométrie des $C-S-H$ est très variable, c'est pour cela qu'elle est indiquée par des tirets dans la notation du composé. Le ratio CaO/SiO_2 peut varier de 0,6 à 2, avec une moyenne de 1,7.

À l'échelle microscopique, les $C-S-H$ s'organisent sous forme de plaques ou de fibrilles. Leur germination survient préférentiellement à la surface des grains d'anhydres (figure 2.5), sur lesquels ils croissent progressivement jusqu'à former une matrice continue et solide.

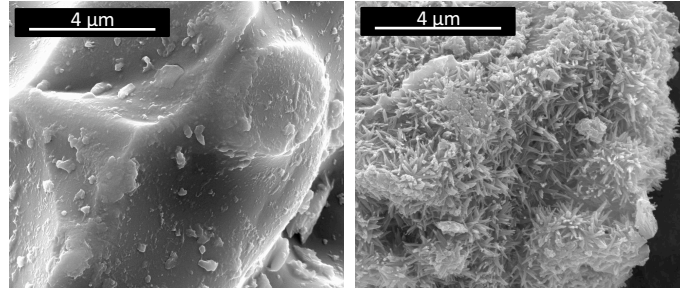


Figure 2.5 – Grain de C_3S observé au MEB après 1h15 d'hydratation (à gauche) et 9h30 d'hydratation (à droite) [Travail personnel non publié]

2.5.4 Structure de la portlandite

La portlandite $Ca(OH)_2$ représente 15 à 20 % du volume solide d'un béton. Contrairement aux $C-S-H$, elle précipite essentiellement sous sa forme cristalline. La germination se fait de façon homogène, c'est-à-dire que les germes apparaissent au sein de la solution plutôt que sur les anhydres.

La portlandite cristallise sous forme de plaquettes hexagonales plus ou moins épaisses et allongées selon les conditions de cristallisation (figure 2.6). Dans le volume du béton, la taille des cristaux varie de 1 à une cinquantaine de micromètres. La portlandite est décrite sous différentes formes selon les auteurs : amas larges et massifs présentant une forte symétrie hexagonale [Gla 01], couches de fines plaquettes [Sta 01], longues particules irrégulières isolées dans la matrice [Dia 01, Kje 04] ou encore petites plaquettes hexagonales dispersées de façon homogène au sein du béton [Gal 07].

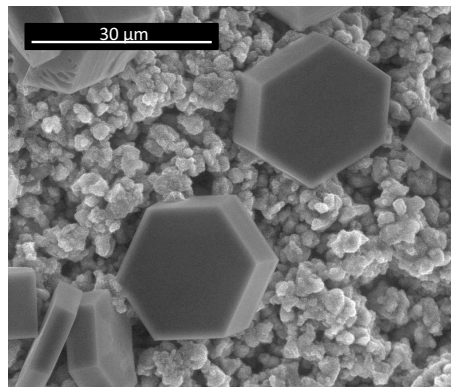


Figure 2.6 – Cristaux de portlandite obtenus par hydratation de C_3S observés en MEB environnemental [Gue 11c]

2.6 Fabrication et mise en œuvre du béton

Un béton est constitué des matériaux suivants :

- Ciment
- Eau
- Additifs minéraux
- Adjuvants
- Granulats (sable et graviers)
- Éventuellement, fibres métalliques ou organiques

2.6.1 L'eau

À l'origine de la réaction d'hydratation, l'eau est un ingrédient essentiel du béton. Son dosage est décrit par le ratio massique E/C , qui est de l'ordre de 0,5 pour un béton standard.

Le dosage de l'eau dans la formulation des bétons répond à deux critères. Une bonne ouvrabilité du béton à l'état frais nécessite une quantité d'eau importante : lorsque E/C est trop faible, le béton ne s'écoule pas et sa mise en place est impossible. À l'inverse, il est nécessaire de réduire autant que possible la quantité en eau afin de limiter la formation de porosité au sein de béton et de garantir de bonnes performances mécaniques et une bonne durabilité.

Ces deux exigences apparemment incompatibles ont pu être réconciliées, entre autre, grâce au développement de nouvelles familles d'adjuvants.

2.6.2 Les additifs minéraux

Les additifs minéraux, aussi appelés fillers, sont des particules ajoutées à la formulation pour modifier ses propriétés, que ce soit à l'état frais (ouvrabilité, consistance) ou durci (résistance, perméabilité, couleur, etc.). Comme pour les additifs du ciment, ces particules peuvent être des cendres volantes, des fumées de silice, des laitiers de haut fourneaux, des calcaires, etc. On distingue les additions minérales de type I, qui sont inertes, des additions minérales de type II qui participent à des réactions pouzzolaniques.

2.6.3 Les adjuvants

Les adjuvants sont des produits organiques, introduits à hauteur maximale de 5% en masse dans le béton, dont le rôle est, comme pour les additifs minéraux, de modifier ses propriétés. Parmi les adjuvants figurent notamment les plastifiants et les superplastifiants, qui permettent de diminuer la teneur en eau de la formulation sans dégrader l'ouvrabilité du mélange.

Les plastifiants et superplastifiants sont des macro-molécules capables de s'adsorber par interactions électrostatiques à la surface des grains de ciment et, par un double effet de répulsion électrique et d'encombrement stérique, d'empêcher leur floculation, même dans de faibles quantités d'eau (figure 2.7).

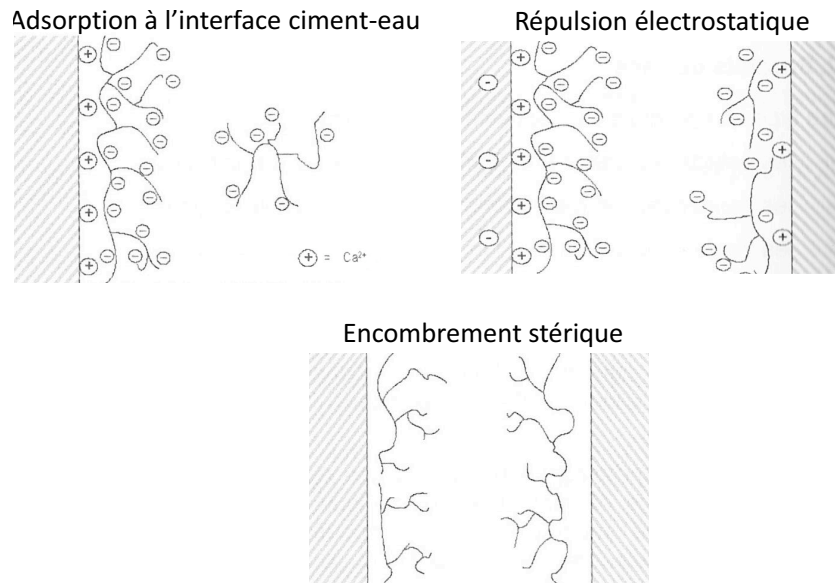


Figure 2.7 – Mode d'action des superplastifiants : les molécules s'adsorbent sur les grains de ciment et empêchent leur floculation par un double effet électrostatique et stérique [Ghe 06]

2.6.4 Les bétons à ultra haute performance

Développés dans les années 80 - 90, les bétons à ultra-haute performance (BUHP) se distinguent des autres par leurs résistances en compression élevées (jusqu'à 200 MPa contre 25 à 50 MPa pour un béton standard) et un haut niveau d'ouvrabilité à l'état frais. Leur résistance en flexion est souvent renforcée à l'aide de fibres métalliques ou organiques.

Les propriétés mécaniques exceptionnelles des BUHP sont obtenues par une réduction du ratio E/C (jusqu'à 0,23), qui entraîne une forte diminution de la porosité et donc un accroissement de la résistance mécanique. La diminution de l'eau est rendue possible par l'utilisation de superplastifiants, mais aussi par une granulométrie optimisée des différents constituants secs du mélange [Che 11]. Les graviers sont supprimés afin d'améliorer l'homogénéité de l'ensemble, les particules sont choisies pour couvrir une large gamme de dimensions (de 0,1 à 600 μm de diamètre) afin d'optimiser l'empilement granulaire (figure 2.8), et finalement la proportion de particules fines est augmentée afin de laisser une certaine liberté de mouvement aux plus grosses particules (figure 2.9).

Les propriétés inhabituelles des BUHP ont également des conséquences en terme d'aspect de surface (réduction de la rugosité et de la porosité ouverte, plus grande homogénéité de teinte, meilleure résistance aux dégradations externes) qui en font des candidats de choix pour des applications esthétiques.

Leur texture de surface est une conséquence directe de l'optimisation de l'empilement granulaire : alors que, pour un système monodisperse, les particules ne peuvent pas s'approcher de la paroi à moins de la moitié de leur diamètre [Ben 70], la répartition granulaire des BUHP permet aux additifs de venir épouser très finement la surface du coffrage et de reproduire fidèlement sa texture [Che 12].

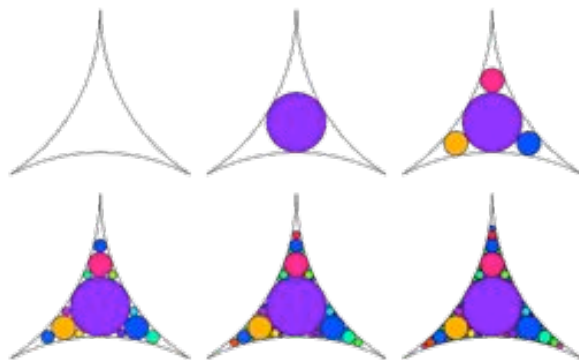


Figure 2.8 – *Optimisation de l’empilement granulaire selon le principe dit “appolonien” : les petites particules remplissent l’espace vaquant entre les grosses*

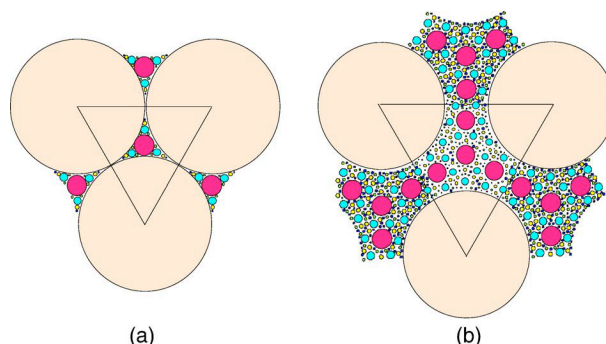


Figure 2.9 – *Deux empilements granulaires de même compacité, mais avec une proportion de particules fines plus importante à droite qu’à gauche [Scr 08]*

2.6.5 Mise en œuvre

Les différents constituants sont mélangés à l’aide de malaxeurs spécifiques : c’est l’étape de gachage. Le béton frais est ensuite mis en œuvre dans des coffrages pour lui donner sa forme définitive. Les coffrages peuvent être constitués de bois, de métal, de matériaux synthétiques ou même parfois de béton durci. De leurs propriétés et de leur état de surface vont dépendre l’aspect final de la paroi du béton ; dans le cas d’une application esthétique, ils constituent donc un élément très important.

Préalablement au coulage du béton, selon la nature et les propriétés du coffrage, celui-ci doit être enduits d’un agent décoffrant, dont le rôle est double : d’une part limiter les phénomènes d’adhésion entre le béton et le coffrage, et donc faciliter le décoffrage, et d’autre part protéger les parois de l’usure ou de la corrosion dans le cas du métal. Les décoffrants sont en général des huiles, plus rarement des émulsions, des cires ou des résines.

Selon la nature du béton et ses propriétés rhéologiques, il peut être nécessaire de vibrer le mélange après coulage pour chasser l’air résiduel et garantir une bonne mise en place dans le coffrage.

2.7 Propriétés du béton frais et interactions avec le coffrage

À l'état frais, le béton se comporte comme un fluide à seuil, c'est-à-dire qu'il ne commence à s'écouler qu'au delà d'une certaine contrainte. Son comportement est souvent assimilé de façon simplifiée à celui d'un fluide de Bingham :

$$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma} \text{ si } \tau > \tau_0$$

$$\dot{\gamma} = 0 \text{ si } \tau < \tau_0$$

où $\dot{\gamma}$ (s^{-1}) est le taux de cisaillement, η ($Pa.s$) la viscosité plastique et τ_0 (Pa) la contrainte seuil.

La principale limite de ce modèle est qu'il ne prend pas en compte les propriétés thixotropes des bétons : leur contrainte seuil apparente évolue en permanence selon la contrainte appliquée et le passé mécanique du mélange. Par exemple, après une période de repos, le béton frais tend à floculer, et sa contrainte seuil apparente augmente, alors que sa contrainte seuil intrinsèque évolue peu. Le problème se complique encore davantage lorsque les mécanismes d'hydratation commencent à induire des modifications irréversibles au sein du matériau, qui affectent cette fois la contrainte seuil intrinsèque.

Par ailleurs, le modèle de Bingham assimile le béton à un fluide continu, et ne permet pas de prévoir le comportement des granulats ni les phénomènes de ségrégation.

Pour toutes ces raisons, la compréhension des phénomènes régissant l'écoulement du béton frais dans les coffrages est une problématique complexe. Plusieurs modèles analytiques ou numériques sont proposés dans la littérature [Yah 03, Duf 05, Rou 06, Rou 07b, Rou 07a].

2.8 Structure du béton durci

Le béton est un matériau composite multi-échelle, dont la structure dépend du niveau d'observation auquel on se place (figure 2.10).

À l'échelle macroscopique, le béton est constitué d'un ensemble de gros granulats agglomérés entre eux par une pâte apparemment homogène, le mortier. Ça et là peuvent apparaître des macro-pores sous forme de bulles entraînées dans le mélange lors de la mise en œuvre, ou bien sous forme de vides de compaction - zones dont le remplissage par le mortier a été gêné par un amas de granulats.

À l'échelle microscopique, le mortier se révèle très hétérogène, avec des grains de sable, grains de clinker non hydraté, des hydrates (gel de *C-S-H*, portlandite, ettringite, etc.), des fillers et de la porosité capillaire. Dans les premiers temps de l'hydratation, cette porosité est remplie d'eau chargée en ions, appelée eau interstitielle ou eau capillaire. Cette eau est partiellement consommée au cours de l'hydratation, mais jamais totalement. La porosité capillaire représente en moyenne 15 à 20% du volume d'un béton. Elle facilite la propagation de fissures et joue un rôle important dans les transports de matière au sein du matériau.

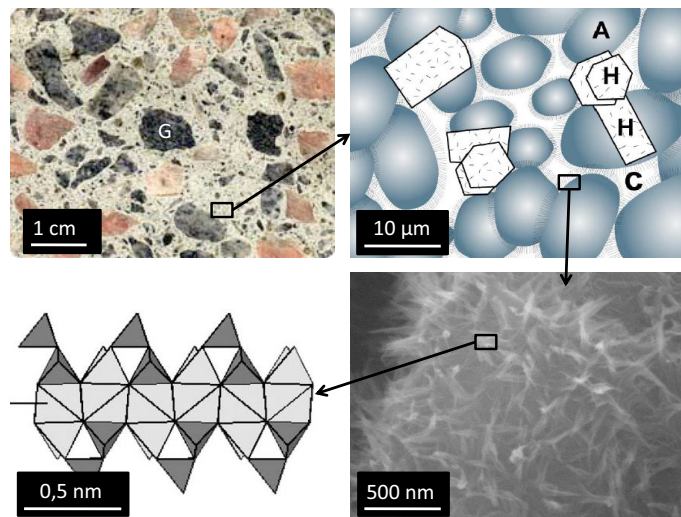


Figure 2.10 – Structure du béton à différentes échelles. *G* : Granulats. *C* : Porosité capillaire. *H* : Portlandite. *A* : Grains de clinker en cours d’hydratation. Images tirées de [Kum 06] et [Che 04]

En zoomant encore davantage, on atteint le coeur des hydrates, dont la structure a déjà été décrite à la section 2.5, avec une microporosité au sein du gel de *C-S-H* (vides entre les fibres) et une nanoporosité entre les feuillets de calcium constitutifs des fibres. Les pores de gel et les pores inter-feuillets sont également occupés par de l’eau, appelée eau de gel et eau inter-feuillet. Cette eau est adsorbée à la surface des hydrates et n’intervient pas dans les transports ioniques : on l’appelle “eau liée”.

La figure 2.11 récapitule l’ordre de grandeur des différents types de porosité.

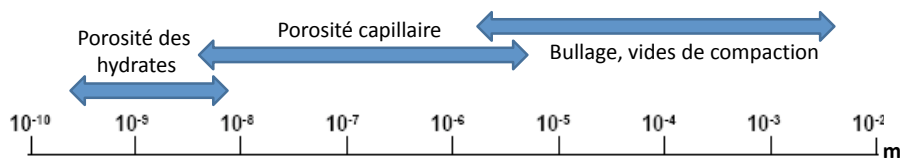


Figure 2.11 – Dimensions des différents types de porosité du béton

La surface du béton présente des propriétés légèrement différentes, sur une épaisseur que l’on appelle “la peau du béton” et qui correspond à environ 2/3 du diamètre des plus gros granulats. À cause d’un effet de paroi, la peau du béton est plus riche en sable, en particules fines et en eau que le coeur. Elle est par conséquent plus poreuse. De façon similaire, on peut définir une peau de mortier, épaisse de quelques centaines de micromètres et pauvre en grains de sable, et une peau de ciment, constituée des tous premiers micromètres de la surface, qui ne contient que des hydrates [Kre 84, Mar 07b].

2.9 Carbonatation

Au cours du temps, la portlandite se carbonate au contact du dioxyde de carbone dissout dans l’eau capillaire (figure 2.12) selon la réaction de carbonatation (2.1) déjà présentée dans

la section 2.2.

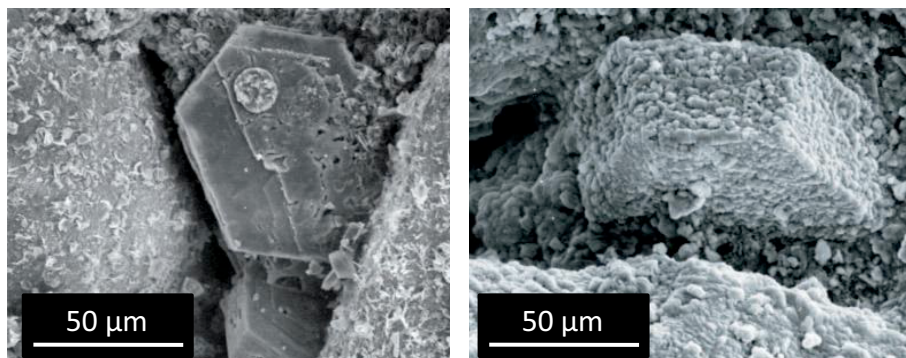


Figure 2.12 – *Cristal de portlandite avant et après carbonatation [Car 06]*

La carbonatation est gouvernée par le transport du CO_2 atmosphérique par l'eau capillaire. Elle débute à la surface du béton et progresse vers le cœur avec une cinétique en \sqrt{t} . Dans un environnement trop sec, elle est ralentie par l'absence d'eau capable de transporter le CO_2 . Dans un environnement trop humide, les pores sont saturés et le transport du CO_2 ralenti.

Dans le cas du béton armé, la carbonatation a des effets néfastes en terme de durabilité : en abaissant le pH environnant, elle amorce la corrosion des armatures métalliques. Le changement de volume induit sur les armatures par la croissance des oxydes de fer provoque à son tour un gonflement de la structure, des fissurations et parfois un éclatement du béton.

3 La coloration des bétons : méthodes existantes

3.1 Coloration dans la masse

Le béton peut être coloré dans son volume, en ajoutant des pigments au mélange avant gâchage (figure 3.1). Les pigments doivent être inertes chimiquement et posséder un fort pouvoir colorant pour en réduire le dosage autant que possible. Une large gamme de pigments minéraux naturels ou synthétiques remplissent ces critères. Ils se comportent dans le béton comme n'importe quel autre additif minéral [Hur 00].



Figure 3.1 – *Sol d'une aire de jeux réalisé en béton coloré dans la masse [art 11]*

La coloration dans la masse présente plusieurs inconvénients :

- Certains types de pigments, ajoutés en quantité trop importantes, dégradent la fluidité du béton frais. Selon la formulation de béton considérée et le type de pigment, le ratio massique pigments/ciment acceptable varie de 4 à 9% [Lee 03, Lee 05].
- La proportion de pigments qui contribue réellement à la couleur de la surface est très faible par rapport à la quantité totale de pigments introduite. Il y a par conséquent un gaspillage inutile de matière, qui peut s'accompagner selon le type de pigments et le type de béton d'un surcoût significatif. À titre indicatif, la quantité d'oxydes de fer généralement introduite dans la masse est de 7 kg/m^3 , ce qui entraîne un surcoût d'environ 100 euros par mètre cube.
- Une teinte donnée n'est pas facilement reproductible d'une gâchée à l'autre.

3.2 Peinture

Le béton est un matériau difficile à peindre [Vin 09]. L'hétérogénéité de sa composition de surface, sa texture, et le fait que le matériau évolue constamment complexifie les phénomènes d'adhésion et d'adhérence entre la couche picturale et le substrat.

Des solutions existent cependant, qui ont fait leur preuve en terme de durabilité. Les artistes qui se sont risqués à la peinture sur béton (Cocteau à Milly-la-Forêt (Essonne) ou les décorateurs de l'église Saint-Lazare de Lèves (Eure-et-Loir), figure 3.2) ont laissé des oeuvres pérennes, dont l'avenir est davantage menacé par la détérioration du béton lui-même que par celle de son interface avec la couche picturale [Ste 01, Mar 07a]. Aujourd'hui, tout particulier

peut se procurer des peintures pour béton dans des commerces spécialisés.



Figure 3.2 – *Bas-reliefs en béton polychrome de l’église Saint-Lazare de Lèves*

La peinture sur béton présente l’avantage de combiner propriétés esthétiques et protection de la surface. En jouant notamment sur la quantité de pigments dans la formulation, il est possible d’optimiser à la fois les performances esthétiques et la perméabilité du béton [Uem 01].

Cependant, comme la coloration dans la masse, elle présente un certain nombre d’inconvénients :

- Peindre un béton nécessite une préparation soignée de la surface, qui doit être très lisse, ragrée si nécessaire, et éventuellement traitée par des produits organiques. L’application de la peinture en elle-même doit se faire en plusieurs couches, avec si nécessaire un ponçage de la surface entre les couches. La procédure complète est donc lourde en temps et en pénibilité.
- Une bonne adhésion entre les pigments et le béton repose sur des liants organiques complexes et pas toujours compatibles avec les exigences environnementales et sanitaires.
- Le couche de peinture masque complètement la texture de surface du béton et supprime son aspect “minéral”, pourtant très prisé.
- La peinture n’est pas une solution adaptée aux surfaces fréquemment sollicitées comme les sols, qui risquent de s’abimer rapidement.

3.3 Durcisseurs colorés

Dans le cas des bétons, une troisième voie de coloration existe, qui constitue une alternative intéressante aux deux précédentes : la surface encore fraîche du béton est saupoudrée d’un mélange de pigments, ciment, quartz et additifs divers, appelé durcisseur coloré. Au cours de la prise, ce mélange fait corps avec le béton sous-jacent.

Comme la peinture, les durcisseurs colorés requièrent une procédure d’application assez lourde (saupoudrage sur le béton frais, talochage éventuel, temps de séchage de plusieurs jours, ponçage et traitement de la surface après la prise ...) et ne peuvent pas être utilisés sur des surfaces verticales.

3.4 Autres voies de coloration

D'autres voies de coloration plus marginales peuvent parfois être rencontrées, en général développées par des artistes pour des applications très ponctuelles et difficilement applicables à l'échelle industrielle. L'artiste Milène Guermont, par exemple, a développé des techniques de "gravure colorée" (figure 3.3) dont les détails sont en cours de brevetage.



Figure 3.3 – Exemples de gravure colorée. *Proprietary to Milène Guermont. Patent pending. All rights reserved. Milène Guermont©*

4 Développement d'une nouvelle voie de coloration

4.1 Principe

Ce travail de thèse s'intéresse à une voie de coloration alternative, dont le principe est le suivant : les pigments sont introduits dans l'agent décoffrant avant son application sur le coffrage. Lorsque le béton frais est mis en place, les pigments sont transférés vers la surface du béton. Après décoffrage, si le transfert des pigments s'opère bien, celui-ci présente une surface colorée (figure 4.1).

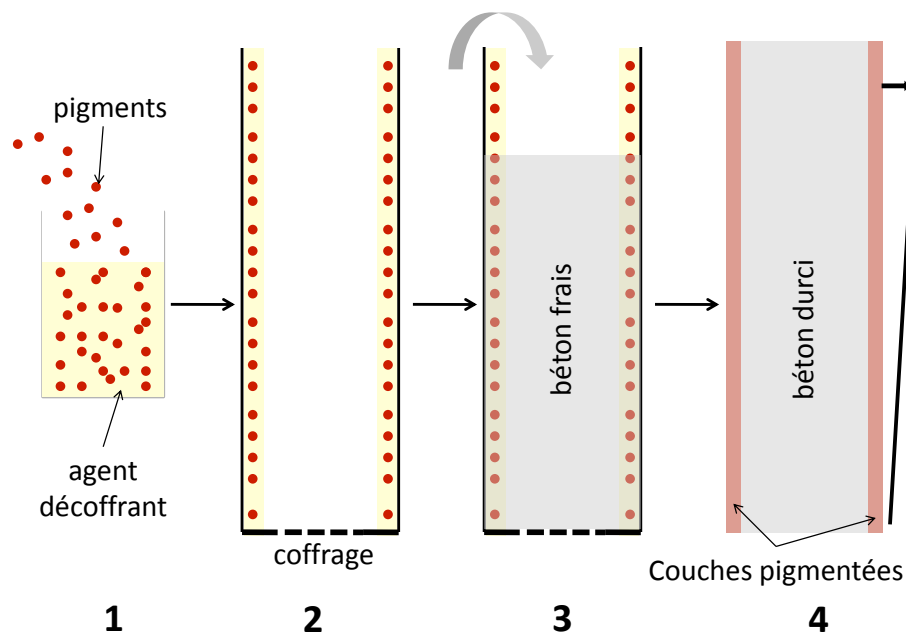


Figure 4.1 – Représentation schématique du procédé de coloration des surfaces de béton par l'agent décoffrant.

- 1 : Dispersion des pigments dans l'agent décoffrant
- 2 : Application de l'agent décoffrant sur les parois du coffrage
- 3 : Mise en place du béton frais
- 4 : Décoffrage du béton durci

Cette technique alternative constitue un compromis intéressant entre les trois méthodes décrites dans la section 3 : les pigments sont en surface comme dans le cas d'une peinture ou d'un durcisseur coloré, sans qu'il soit nécessaire de les y appliquer après décoffrage. Par ailleurs, la quantité de pigments utilisée est réduite d'un facteur considérable par rapport à la coloration dans la masse : là où la coloration du volume requiert plusieurs kilogrammes de pigments par mètre cube, la coloration par l'agent décoffrant ne nécessite que quelques grammes par mètre carré, quelque soit l'épaisseur du parement.

L'objectif étant de supprimer complètement les étapes consacrées à la coloration, la surface du béton doit posséder, juste après décoffrage, son aspect définitif. Pour une application esthétique, cela implique certaines exigences sur le procédé : transfert suffisant des pigments,

homogénéité de la couleur et état de surface en adéquation avec les attentes de l'utilisateur (lisse, brillant, texturé, etc.).

L'autre exigence fondamentale est la tenue dans le temps de la couleur : il ne suffit pas que les pigments soient transférés du coffrage vers le béton, il faut qu'ils soient ancrés durablement.

Pour satisfaire ces exigences, il est nécessaire de comprendre les interactions entre les différents constituants du système et d'explicitier les mécanismes à l'œuvre lors de la mise en place du béton et lors de son décoffrage. Les problématiques à résoudre sont les suivantes :

- Interactions du pigment avec l'agent décoffrant
- Structuration et affinité du film d'agent décoffrant sur le coffrage
- Comportement mécanique et physico-chimique de l'interface béton frais - agent décoffrant pendant le coulage et pendant la prise, et conséquences en terme d'aspect de surface
- Interactions des pigments avec le béton durci et conditions d'adhésion durable

4.2 État de l'art

Cette section propose un rapide aperçu des ressources bibliographiques existantes relatives aux problématiques listées ci-dessus.

L'interface béton - coffrage a fait l'objet de plusieurs études, dont une synthèse est proposée section 4.2.1. En revanche, le transfert de pigments via l'agent décoffrant est un procédé innovant pour lequel tout reste à décrire. En dehors de travaux préliminaires réalisés sous forme de stage de M2R en 2006 au Lafarge Centre de Recherche (LCR), il n'existe aucune étude consacrée au sujet. Il est donc indispensable de se tourner vers d'autres types de ressources, en s'intéressant à un procédé similaire qui a depuis longtemps fait ses preuves en terme de durabilité : la peinture à fresque.

4.2.1 Comportement de l'interface béton - agent décoffrant - coffrage

4.2.1.1 Pression latérale du béton sur le coffrage

Si le béton était un fluide homogène, il appliquerait sur les parois du coffrage une pression hydrostatique due au poids du mélange. En réalité, à cause des propriétés thixotropes du béton, la pression latérale est inférieure à la valeur de la pression hydrostatique, sauf si le mélange est coulé à une vitesse élevée qui ne lui laisse pas le temps de flocculer. Si la vitesse de coulage n'est pas suffisamment élevée, une épaisseur importante de béton dans le coffrage est au repos (figure 4.2). Sur cette épaisseur, les éléments du béton s'organisent en une structure interne capable de supporter une partie de la contrainte, et la pression latérale diminue au cours du temps (figure 4.3). La chute de pression est plus élevée en fond de coffrage qu'au sommet de la colonne de béton.

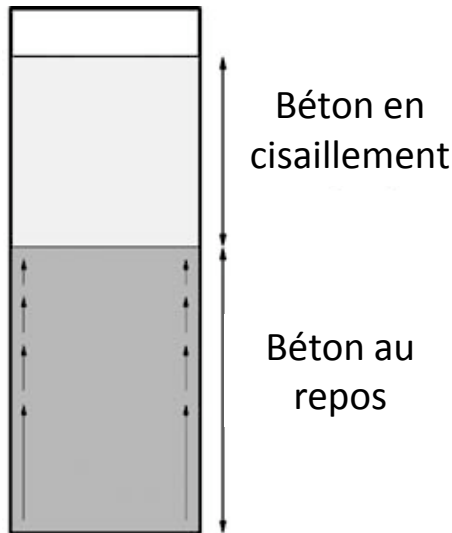


Figure 4.2 – Zone cisailée et zone au repos lors du coulage d'un béton dans un coffrage vertical, d'après [Ova 06]

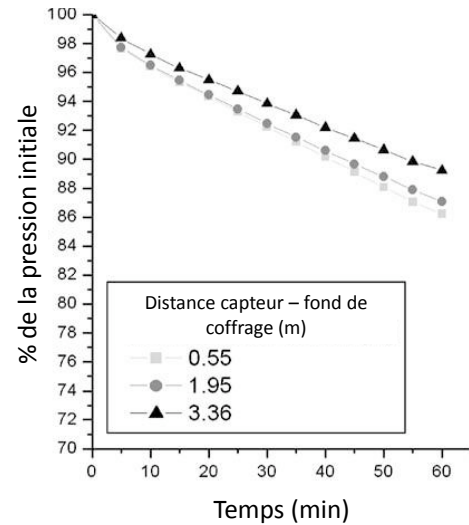


Figure 4.3 – Exemple de chute de pression latérale dans un coffrage vertical de 10 mètres de haut [Ova 06]

La cinétique de la chute de pression dépend de nombreux paramètres : nature du coffrage [Arl 05], formulation du béton [Ass 05, Kim 10], coefficient de frottement du béton sur le coffrage [Kwo 11], épaisseur du coffrage [Kha 05], température [Ass 06]. Dans la suite de ce travail, on assimilera la pression latérale à la pression hydrostatique en fond de coffrage.

4.2.1.2 Frottement du béton sur le coffrage

Le coefficient de frottement béton / coffrage métallique a pu être mesuré dans différentes conditions grâce au développement par Djelal et Vanhove d'un tribomètre plan-plan dédié [Van 04]. Les principaux résultats des études menées sur ce tribomètre sont les suivants :

Le coefficient de frottement croît avec la pression du béton sur le coffrage [Dje 02, Dje 04]. Jusqu'à une pression limite (140-150 kPa pour un béton auto-plaçant), la relation est linéaire. Au-delà, le coefficient de frottement augmente brutalement. Cette augmentation peut être liée à un changement de structure : en dessous de la pression limite, l'eau et les particules fines forment une couche limite entre le coffrage et le cœur du béton, qui agit comme un lubrifiant. Au-delà de la pression limite, cette couche est détruite et les granulats vont s'approcher de la surface. La zone cisailée adopte un comportement granulaire, d'où l'augmentation du coefficient de frottement (figure 4.4).

Ce phénomène peut être réduit par l'utilisation d'agents décoffrants riches en agent de surface, qui maintiennent un film d'eau en surface et retardent la destruction de la couche limite. À l'inverse, l'augmentation de la rugosité du coffrage a tendance à faire augmenter le coefficient de frottement. Les chocs des granulats avec les pics de la rugosité déclenchent des mouvements de rotation qui provoquent d'importantes dissipations d'énergie et une augmentation rapide du coefficient de frottement.

Les études réalisées sur le tribomètre révèlent également que le coefficient de frottement augmente lorsque le volume de pâte de ciment augmente par rapport au volume d'additifs et

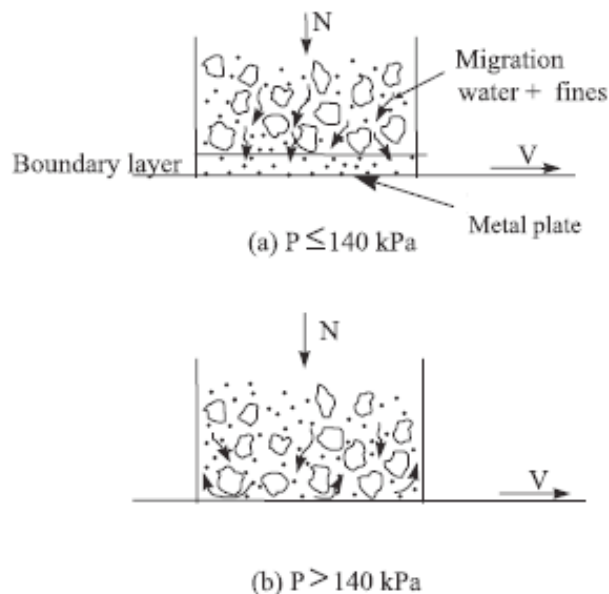


Figure 4.4 – Représentation schématique de l'interface béton / plaque métallique [Dje 04] en-dessous et au-dessus de la pression limite

de granulats [Bou 09]. Si la couche limite est trop riche en pâte, les agglomérats de ciment ont du mal à se déplacer sous l'effet de la pression et la couche devient plus rigide. À l'inverse, une augmentation de la teneur en superplastifiant diminue le coefficient de frottement.

Finalement, une étude comparative entre des agents décoffrants à base d'huile minérale et d'huile végétale montre que les deux produits ont des modes d'action différents [Lib 06] : l'huile minérale agit comme une barrière physique hydrophobe entre le béton frais et le coffrage. Son efficacité dépend essentiellement de l'épaisseur de film appliquée. En revanche, l'huile végétale a une action chimique : les esters qu'elle contient réagissent avec l'eau capillaire pour former un film de savon (figure 4.5). L'action chimique des huiles végétales est plus efficace que l'action mécanique des huiles minérales pour réduire le frottement à l'interface. L'huile utilisée dans la suite de ce travail est une huile végétale.

Dans tous les cas, le frottement entre le béton et le coffrage n'est pas suffisant pour détruire complètement le film d'huile : un résidu de l'ordre du micromètre d'épaisseur est observé sur les plaques métalliques après décoffrage [Dje 10].

Il faut noter que le dispositif du tribomètre plan/plan constitue une approche très riche, mais néanmoins simplifiée des phénomènes se déroulant au moment du coulage. En réalité, le béton frais et le coffrage ne constituent pas deux surfaces glissant l'une sur l'autre selon un axe unique, mais subissent des mouvements relatifs complexes. En particulier, le tribomètre ne rend pas compte des phénomènes survenant au niveau du front supérieur du béton ou des mouvements convectifs observés dans la zone cisailée [Ova 06].

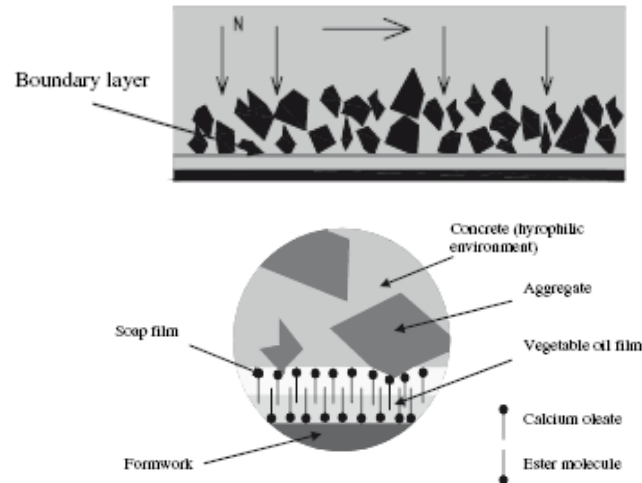


Figure 4.5 – Mode d'action d'une huile minérale (en haut) et d'une huile végétale (en bas)
[Dje 08]

4.2.1.3 Influence de la nature du coffrage sur l'aspect de surface du béton

Martin a montré dans ses travaux de thèse [Mar 07b] que la perméabilité des coffrages et leur rugosité modifiaient l'aspect de surface des bétons. Un coffrage absorbant va réduire le bullage de surface et la porosité de la peau de béton en absorbant à la fois l'air des bulles et l'excédent d'eau. À l'inverse, un coffrage très imperméable va favoriser bullage et porosité, à moins d'être revouvert d'agent décoffrant.

De la même façon, les coffrages rugueux et lisses ont des effets antagonistes. Un coffrage rugueux instaure une adhésion par ancrage mécanique du béton, qui vient épouser ses aspérités. L'emploi d'un agent décoffrant est conseillé afin de réduire la rugosité finale du béton et de faciliter le décoffrage. Inversement, les coffrages lisses développent avec le béton des forces capillaires et favorisent la formation d'un film d'eau à l'interface. Ce film d'eau modifie la composition de surface en induisant la précipitation d'une couche de portlandite. L'utilisation d'un agent décoffrant dans le cas d'un coffrage lisse va plutôt avoir tendance à augmenter la rugosité finale du béton.

4.2.1.4 Influence de l'agent décoffrant sur l'aspect de surface du béton

Libessart [Lib 06, Lib 07] a étudié l'influence des huiles minérales et végétales sur l'esthétique des parements de béton, en considérant essentiellement les critères d'homogénéité de teinte, le bullage, la présence de défauts de texture et le poussierage des surfaces.

Les principales conclusions sont les suivantes : l'huile végétale, par son action chimique plutôt que mécanique, donne des résultats plus satisfaisants que l'huile minérale. De manière générale, l'aspect des surfaces est amélioré par l'utilisation d'agents décoffrants présentant des viscosités, des tensions superficielles et des angles de contact avec le coffrage élevés ($\eta > 40 \text{ Pa.s}$, $\gamma_l > 33 \text{ mN/m}$ et $\theta > 23^\circ$).

Enfin, il semblerait qu'une épaisseur excessive d'huile sur le coffrage nuise à l'aspect de surface. Des épaisseurs de 2 ou 3 μm constituent un bon compromis entre démoulage efficace et propriétés esthétiques correctes.

4.2.2 Travaux préliminaires sur le transfert des pigments

Les tous premiers essais de faisabilité de transfert de pigments réalisés au LCR avaient montré que le transfert était possible – les surfaces apparaissant colorées à l’œil – mais non durable – la couleur disparaissant au toucher.

Partant de ce constat, l’étude menée en 2006 [Cre 06] avait pour objectif de palier ce problème de durabilité en trouvant un moyen de lier intimement les pigments à la matrice de béton en les incorporant dans les premières couches de la surface.

Deux voies de recherche ont été explorées pour aboutir à ce résultat : améliorer la dispersion des pigments (TiO_2 et Fe_2O_3) au sein de l’agent décoffrant pour faciliter leur pénétration dans le béton, et renforcer l’hydratation de surface pour garantir l’enrobage des pigments par une couche d’hydrates solide.

Des plaques de mortier, réalisées à l’échelle du laboratoire, ont été fonctionnalisées et soumises à différents types de caractérisation (observations MEB, analyse de la composition de surface par méthodes thermiques, mesures colorimétriques). La durabilité de la fonctionnalisation a été évaluée par le test dit de “farinage”, qui consiste à appliquer un ruban adhésif transparent sur la surface du mortier et à en mesurer l’opacité après décollage. Une opacité de 0% signifie que le ruban est resté transparent, tandis qu’une opacité de 100% signifie que le ruban est intégralement couvert de résidus.

Différentes formulations d’agent décoffrant ont été testées, ayant toutes pour base une huile ou une émulsion, et contenant différents adjuvants et additifs : pigments enrobés de fonctions silice, susceptibles de déclencher une réaction pouzzolanique, accélérateurs de prise, superplastifiants réducteurs d’eau, particules de ciment.

Les principaux résultats à retenir de cette étude sont les suivants :

- **Il est préférable de limiter la granulométrie des pigments pour faciliter leur transfert**, un diamètre de $100\ \mu m$ étant proposé comme taille limite.
- **L’accroche des pigments en surface est d’autant meilleure que la rugosité est forte**. Ce résultat découle directement du mode de caractérisation de l’accroche choisi : le ruban adhésif appliqué en surface ne vient pas épouser parfaitement la rugosité et n’a par conséquent pas accès aux pigments au fond des creux (figure 4.6). Par ailleurs, le test de farinage doit être interprété avec précaution : l’adhésif ne retire pas seulement les pigments, mais également les couches supérieures du mortier si celui-ci est faiblement cohésif.
- **Deux formulations d’agent décoffrant apportent une amélioration significative aux résultats du test de farinage**, avec des opacités de 50 à 60% contre 80 à 90% pour les surfaces de référence. Il s’agit d’une part d’une huile végétale contenant un superplastifiant réducteur d’eau et des oxydes de fer, et d’autre part d’une huile végétale émulsionnée avec une solution saturée en chlorure de calcium et contenant des dioxydes de titane. Dans les deux cas, l’amélioration des performances en farinage est due à une forte dégradation de la rugosité.



Figure 4.6 – Exemple de plaque de mortier présentant un farinage de 50 % et un paramètre de rugosité R_t supérieur à $70\ \mu\text{m}$ [Cre 06]. L'adhésif a retiré les pigments en surface et a laissé intacts les pigments dans les creux de la rugosité.

- **Les pigments forment une couche distincte à la surface du mortier.** Bien que certains additifs aient eu l'effet désiré sur la promotion de l'hydratation, les observations MEB montrent que les pigments n'ont pas pu s'incorporer dans la matrice de mortier.

Cette étude préliminaire est riche d'informations. Elle met en évidence la nécessité de définir une procédure de caractérisation adaptée, en particulier dans l'évaluation de l'accroche des pigments. À travers des exemples de fonctionnalisation, elle fournit un premier aperçu des conditions d'ancrage durable des pigments : la formation de deux couches distinctes pigments / mortier ne permet pas, a priori, de fixer la couleur durablement, à moins que la rugosité de surface soit suffisamment dégradée pour piéger les pigments dans ses creux. Par ailleurs, il semblerait que la présence d'huile dans la formulation, le seul point commun à toutes les solutions testées, constitue un frein rhébitoire à l'incorporation des pigments dans le mortier.

4.2.3 La peinture à fresque

La peinture à fresque est une technique de peinture murale dont l'utilisation remonte à 2000 avant J.C. et qui a traversé les siècles sans connaître de variations techniques majeures. Son principe est simple : les pigments sont dilués dans de l'eau et appliqués sur un enduit encore frais. Lorsque celui-ci durcit, les pigments se retrouvent emprisonnés durablement à sa surface [Del 09].

Traditionnellement, la peinture à fresque se réalise sur des enduits de chaux aérienne, dont la prise, on l'a vu, repose sur la réaction de carbonatation. Cependant, il est théoriquement possible de peindre à fresque sur n'importe quel support frais, pourvu que celui-ci fasse prise dans des délais raisonnables. Lorsque l'emploi des bétons commence à se généraliser au XXe, certains artistes font le pari de peindre à fresque sur des enduits de chaux hydraulique, voire de ciment [Mag 23, Mar 37, Per 37, Siq 73, Fou 97]. C'est le cas par exemple de quelques fresquistes français du début du siècle (Henri Marret, Henri-Marcel Magne, Jean Souverbie, Henri Pertuis) et des muralistes mexicains Diego Rivera et David Alfaro Siqueiros.

Que ce soit sur chaux ou sur ciment, les fresques présentent une perennité remarquable :

des œuvres de toutes époques nous sont parvenues en excellent état de conservation.

Le procédé de peinture à fresque présente des similitudes avec celui du transfert des pigments vers le béton frais : dans les deux cas, les pigments sont appliqués à la surface d'un liant minéral avant sa prise. La comparaison est d'autant plus pertinente dans le cas des œuvres réalisées sur enduits de ciment.

Deux différences majeures existent entre les deux procédés : dans un cas, le transfert des pigments se fait depuis un pinceau mobile vers une surface fixe. Dans l'autre, le transfert se fait depuis une paroi fixe vers une surface d'abord en mouvement, puis fixe elle aussi. La durée de contact entre la source de pigments et le substrat est donc beaucoup plus longue dans le cas du béton que dans le cas de la fresque. La seconde différence concerne le mode de prise : la fresque durcit à l'air libre, tandis que le béton durcit enfermé dans le coffrage.

Il existe une littérature académique et technique abondante sur la peinture à fresque sur chaux, dont l'examen est décevant. Dans le domaine technique figurent surtout des ouvrages proposant des recettes empiriques pour réaliser des enduits de qualité. Dans le domaine académique, en particulier dans les branches de l'archéologie et de l'archéométrie, plusieurs dizaines de publications sont consacrées à l'examen d'une œuvre en particulier : identification des pigments et des constituants de l'enduit, description de la stratigraphie, datation et attribution éventuelles, constat de l'état général, propositions de restauration. Les mécanismes fondamentaux qui régissent la formation de la fresque et sa durabilité ne sont nulle part étudiés en profondeur, car ces publications obéissent d'abord à des impératifs pratiques de conservation - restauration.

La fresque sur ciment, plus confidentielle, n'a quant à elle jamais fait l'objet d'études scientifiques. Les sources techniques disponibles à son sujet sont rares et difficiles d'accès. La bibliographie qui sera présentée sur ce thème dans la suite de ce travail est, à notre connaissance, exhaustive.

Les ressources bibliographiques relatives à la fresque n'étant pas d'un grand secours pour aborder ce travail, il a été décidé de les enrichir en étudiant à la fois des œuvres sur chaux et ciment existantes et des reconstitutions réalisées en laboratoire, afin de décrire plus en détails les interactions pigments - enduits et les mécanismes de formation de la couche picturale.

4.3 Conclusion et démarche d'étude

La réalisation de ces travaux de thèse s'organise en trois étapes :

- **Étude des mécanismes physico-chimiques à l'œuvre dans la peinture à fresque :** Cette première partie est destinée à palier le manque de sources bibliographiques pertinentes sur le sujet et à fournir un premier aperçu des paramètres potentiellement importants pour un transfert efficace et un ancrage durable des pigments (partie II).
- **Étude de l'influence des conditions de coffrage sur le transfert et l'ancrage des pigments :** Cette seconde partie a pour vocation d'identifier les paramètres-clé qui gouvernent le transfert des pigments, les modifications de l'état de surface du béton et

la durabilité de la couleur. Elle s'accompagne d'une étape de définition d'un protocole de caractérisation adapté à la problématique (partie III).

- **Proposition de mécanismes de transfert des pigments et de critères de durabilité** : Cette dernière étape s'appuie sur les résultats de l'étude paramétrique et sur des essais additionnels pour proposer des mécanismes généraux de transfert et d'adhésion des pigments (partie IV).

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DE LA TECHNIQUE DE LA FRESQUE

Introduction	49
1 Étude bibliographique	50
2 Étude de fresques existantes	58
3 Reconstitutions en laboratoire	81
4 Les techniques de la fresque et leurs mécanismes d'action	90
Conclusion	95

Introduction

La coloration des surfaces de béton frais via l'agent de décoffrage s'apparente beaucoup à une technique de peinture murale qui a depuis longtemps fait ses preuves en terme de durabilité : la peinture à fresque. La comparaison est d'autant plus pertinente que certains artistes du XXe siècle ont abandonné le traditionnel enduit de chaux pour peindre à fresque sur des enduits de ciment.

La connaissance des mécanismes qui régissent la formation d'une fresque, et des paramètres qui les gouvernent, constitue une base intéressante pour aborder la problématique de la thèse. Malheureusement, la littérature à ce sujet est assez évasive, en particulier sur la technique de la fresque sur ciment.

Afin de palier le manque de sources bibliographiques, une étude de la technique de la fresque a été menée en collaboration avec le C2RMF, grâce à la contribution précieuse de Marine Bayle, étudiante de M2R, et de Solène Delahousse, fresquiste de profession.

Dans cette partie du document seront présentées successivement une revue bibliographique des techniques de peinture à fresque, une étude consacrée à des observations et analyses de fresques existantes et des résultats obtenus sur des reconstitutions de fresques en laboratoire. Une synthèse des mécanismes proposés clôturera la partie.

1 Étude bibliographique

1.1 Précisions lexicales

Le terme **peinture murale** renvoie à tout décor réalisé directement sur la paroi d'un bâtiment. Le terme **fresque**, dérivé de l'italien *a fresco*, est souvent utilisé indifféremment pour décrire toute œuvre murale conséquente. En réalité, la fresque n'est qu'une technique de peinture murale parmi d'autres, et l'emploi du terme doit être restreint aux œuvres ayant été réalisées sur un support frais, c'est-à-dire en cours de prise. Les œuvres murales réalisées sur un support sec sont désignées par le terme **peinture à la détrempe**, ou **a tempera**.

Le terme **enduit** désigne les différentes couches d'apprêt du support mural avant l'application de la couche picturale. Dans la plupart des publications scientifiques, l'enduit est décrit en anglais par le mot **plaster**, qu'il ne faut pas confondre avec le terme français **plâtre**, désignant un enduit à base de sulfate de calcium.

Dans le cas de la fresque, les enduits sont essentiellement constitués de chaux. Lorsque la teneur en eau de l'enduit augmente, on parle successivement de **chaux vive** (CaO sans eau), **chaux éteinte** ($Ca(OH)_2$ sous forme de poudre, pas d'excès d'eau), **chaux hydratée** ($Ca(OH)_2$ en pâte, excès d'eau), **lait de chaux** ($Ca(OH)_2$ en solution, fort excès d'eau) et **eau de chaux** ($Ca(OH)_2$ en solution, très fort excès d'eau).

1.2 Aperçu historique

Par sa complexité et sa durabilité, la peinture à fresque est souvent considérée comme la technique de peinture murale la plus noble de l'histoire de l'art occidental. Apparue probablement vers 2000 avant J.C. dans le climat favorable de la Grèce et de ses îles, elle a subi des périodes successives d'abandon et de redécouvertes [Del 09].

Les artistes Romains (-VIIe – IVe siècles) sont les premiers à faire une utilisation systématique de la fresque, avec une technique très élaborée et un rendu final lisse et brillant très caractéristique. Dans la continuité de la tradition romaine, les muralistes byzantins à l'est de l'Europe (IVe – XVe siècle) et romans à l'ouest (XIe – XIIe siècle) peignent encore à fresque, mais selon une technique plus grossière que celle des Romains. L'art gothique, qui privilégie la transparence des vitraux, abandonne la peinture murale en général et la fresque en particulier. Celle-ci revient massivement à la Renaissance avec l'engouement pour l'Antiquité et ses techniques. A partir du XVIIe siècle, elle entre en compétition avec la peinture à l'huile, plus facile à mettre en œuvre. Elle perdure néanmoins grâce à l'œuvre isolée de quelques artistes, attirés par la noblesse de cette technique ancestrale. Aujourd'hui, elle se pratique encore régulièrement, selon les mêmes recettes qu'il y a 4000 ans.

1.3 Sources bibliographiques

La recette de la fresque telle qu'elle était pratiquée à différentes époques est décrite en détails dans plusieurs traités anciens : pour l'époque Romaine, ceux de Vitruve (*De Architectura*, Ier siècle) et de Pline l'Ancien (*Histoire Naturelle*, Ier siècle) ; pour l'époque médiévale,

les écrits du moine Théophile (XIIe siècle) ; pour la Renaissance, le traité de Cennini (*Le Livre de l'Art*, XVe siècle) ; pour la peinture Byzantine enfin, les manuels du moine Denys de Fourna.

Ces écrits anciens sont complétés par une littérature abondante relatant observations et analyses scientifiques de peintures murales, dont il n'est pas possible de réaliser une synthèse exhaustive tant les sources sont variées. Ces publications obéissent souvent à des impératifs de conservation – restauration, et privilégient donc des résultats descriptifs : identification des pigments, état de conservation, datation, attribution, etc.

L'étude bibliographique présentée ici propose un aperçu de la technique de base de la fresque telle qu'elle est décrite aussi bien dans les textes anciens que dans les manuels modernes. La description des techniques et des matériaux utilisés est complétée par des exemples concrets tirés d'un panel de 31 publications scientifiques consacrées à des études de fresques de différentes époques allant de l'âge du Bronze jusqu'au XIIe siècle (les origines et dates de chaque œuvre étudiée sont regroupées dans l'annexe A.1).

1.4 Préparation du support

Le support de la fresque doit faire l'objet d'une préparation soignée. De la structure et de la composition des enduits appliqués dépendent l'adhésion de la fresque au mur sous-jacent et la solidité finale de la couche picturale.

Quelle que soit la période considérée, la préparation du support repose toujours sur le même principe de base : plusieurs enduits de chaux sont appliqués successivement sur le mur sous-jacent, du plus grossier au plus fin [Cou 01, Ste 01]. Vitruve recommande pas moins de sept couches d'enduit successives, avec une granulométrie et des épaisseurs décroissantes. En pratique, il est fréquent de n'observer qu'une à trois couches d'enduits (figure 1.1).

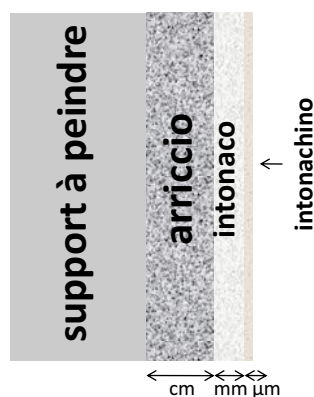


Figure 1.1 – Organisation et ordre de grandeur des différentes couches d'enduit

- La première couche, appelée *arriccio*, est un épais enduit de chaux grossièrement chargé, qui permet d'égaliser le mur support de la fresque et d'assurer une adhésion correcte des couches suivantes.
- La seconde couche, appelée *intonaco*, est plus fine et plus soignée. C'est elle qui, la plupart du temps, va recevoir la couche picturale. Son épaisseur est de quelques milli-

mètres. L'*intonaco* joue un rôle important dans la régulation du transport de l'humidité dans l'enduit et de la vitesse de carbonatation.

- Une dernière couche superficielle micrométrique à base de lait de chaux peut parfois être appliquée, appelée *intonachino*.

La chaux des enduits peut être de qualité variable, obtenue par simple calcination de calcaires ou bien, comme le recommande Cennini, par des procédés plus complexes d'hydratation et d'extinction successives [Edw 08].

Les charges contenues dans l'enduit conditionnent sa cohésion et l'adhésion des différentes couches entre elles. Leur nature et leur granulométrie peut varier beaucoup d'une époque et d'une zone géographique à l'autre. La charge la plus couramment utilisée à toutes les époques est le sable [Bry 08, Bia 07, Del 84, Mug 06, Dan 07, Ior 11, Per 04, Her 08, Dan 08, Ajo 04], suivie de grains de calcaire broyés [Bry 08, Pat 05, Goo 07, Pav 06, Mug 06]. Le calcaire peut être de différentes origines : roches, coquillages, poudre de marbre pour les enduits de finition. Sont aussi mentionnées des charges d'origine végétale (paille, fibres de lin ...), en particulier à l'époque Byzantine [Van 05b, Mug 06, Dan 07, Civ 08, Dan 08]. Finalement, certains enduits contiennent des cendres volcaniques [Pat 05, Can 10] ou des fragments de poteries et de briques broyées [Mug 06, Ajo 04] qui rendent la chaux hydraulique et dont l'emploi est par conséquent recommandé par Vitruve et par Cennini pour les milieux humides.

1.5 Les pigments

La palette des fresquistes est relativement restreinte, d'abord parce que les importantes surfaces à peindre impliquent de se limiter à des pigments bon marché, en tout cas pour les décors de fond, et d'autre part parce que la basicité de la chaux est néfaste aux pigments d'origine organique.

Par conséquent, les anciens utilisaient principalement des pigments minéraux d'origine naturelle : oxydes de fer, argiles, oxydes cuivreux, etc. Pour une liste détaillée des différents pigments utilisés, ainsi que de leur occurrence dans le panel de publications étudié, on se référera à l'annexe A.2.

Les pigments considérés comme “fragiles” faisaient souvent l'objet d'un traitement particulier. Les pigments bleus par exemple étaient presque systématiquement appliqués à sec à la détrempe, souvent sur un *intonachino* teinté en noir pour en faire ressortir la teinte [Bry 08, Zor 06, Mug 06, Dan 08]. Certains pigments rouges, comme le cinabre ou le minium, étaient également appliqués préférentiellement à la détrempe, avec pour résultat une moins bonne tenue dans le temps que les pigments appliqués à fresque.

1.6 Le liant

La technique de la fresque ne nécessite pas de liant : c'est l'enduit lui-même qui, en faisant prise, va jouer ce rôle. Afin d'être manipulés et appliqués sur la paroi, les pigments sont simplement dilués dans de l'eau.

Il arrive parfois que les pigments soient mélangés à de l'eau de chaux ou à du lait de chaux, puis appliqués à fresque : on parle alors de fresque à la chaux [Edw 99, Bia 07, Del 84, Mug 06, Dan 09, Bia 09, Dan 08, Ajo 04]. En revanche, si le mélange chaux / pigments est appliqué à sec, on ne peut plus parler de fresque, mais de peinture à la chaux.

Certains auteurs rapportent une possible technique intermédiaire, où les pigments seraient dilués dans des produits organiques, mélange de colle animale et d'œuf, et appliqués à fresque, avec une mauvaise durabilité cependant [Bia 09, Dan 09].

1.7 Réalisation de la fresque

1.7.1 Organisation du travail

Étant donné que la prise superficielle des enduits de chaux est assez rapide, il n'est pas possible de peindre la totalité de l'œuvre en une seule fois. Celle-ci est donc divisée en *giornate*, des sections de quelques mètres carrés qui vont pouvoir être réalisées en une journée de travail. Chaque jour, l'*intonaco* est appliqué seulement sur la *giornata* qui va être travaillée.

Les jonctions d'*intonaco* entre chaque *giornata* constituent l'une des principales preuves qu'une œuvre a été réalisée à fresque. Dans certains cas, l'artiste choisit d'adopter un découpage géométrique, dans d'autres cas les *giornate* s'adaptent au décor et suivent les contours des personnages et des motifs [Ber 03].

1.7.2 Dessin préparatoire

La fresque ne tolérant pas de repentirs, il est nécessaire de préparer l'application des pigments par un dessin préparatoire, aussi appelé **poncif** ou **sinopia**. La technique la plus courante consiste à appliquer sur la paroi un carton percé de petits trous suivant les contours du décor, et de le tamponner avec un chiffon contenant des pigments (carbone ou ocres le plus souvent).

1.7.3 Application de l'*intonaco*

L'*intonaco* est appliqué en une couche plus ou moins épaisse et plus ou moins lisse selon les volontés esthétiques de l'artiste. Certains auteurs rapportent une étape de lissage de l'enduit après son application, qui permet de repousser les charges et de faire surnager une eau chargée en calcium qui va renforcer la solidité finale de la surface [Bry 08, Bia 09].

1.7.4 Application des pigments

La détermination du moment adéquat pour l'application des pigments sur l'enduit frais repose entièrement sur les connaissances empiriques et le savoir-faire de l'artiste. La chaux doit être encore fraîche, mais "pas trop". La présence de traces d'application, sous la forme par exemple de sillons laissés par le pinceau, témoigne selon certains auteurs d'une application trop précoce des pigments [Del 09, Bry 08].

L'épaisseur de la couche picturale dépend de la granulométrie des pigments et de la rhéologie du mélange, qui dicte sa capacité à être déposé par le pinceau. La littérature propose des épaisseurs de couches allant de 5 à 300 micromètres [Del 91, Pat 05, Del 84, Zor 06, Bia 09]. Souvent mesurée par microscopie optique, les épaisseurs des couches picturales peuvent être sur-estimées en raison du pouvoir diffusant des pigments.

Les pigments peuvent être appliqués en plusieurs couches : il n'est pas rare d'observer une couche picturale pour le fond, et une couche picturale pour les motifs [Mug 06]. Il faut noter que même mélangés à une couche d'enduit de plusieurs dizaines de micromètres d'épaisseur, les pigments sont visibles.

1.7.5 Finitions

L'aspect brillant et poli des fresques romaines, en particulier à Pompéi, a fait l'objet de plusieurs spéculations : présence d'un enduit protecteur de cire ou d'encaustique, utilisation de liants à base de savon [Pat 05, Ste 01]. Ces hypothèses ont été abandonnées au profit de celle, plus réaliste, d'un lissage mécanique extrêmement maîtrisé de la surface encore fraîche après application des pigments. Delamare décrit ce mécanisme de lissage comme une déformation plastique de l'enduit humide, qui induit une texturation cristalline de la surface observable en DRX [Del 84].

1.8 Prise de l'enduit et adhésion des pigments

Le mode de prise d'un enduit de chaux est relativement bien connu. Il repose sur un triple mécanisme de séchage par évaporation, de précipitation de l'hydroxyde de calcium, et de carbonatation par le CO_2 atmosphérique [Edw 08, Law 07]. La cinétique de carbonatation est relativement lente. Comme dans le cas du béton (cf. partie I.2.9), elle repose sur la capacité du CO_2 à se dissoudre dans l'eau capillaire, à diffuser de la surface vers le coeur de l'enduit et à réagir avec $Ca(OH)_2$. La cinétique des différentes étapes de carbonatation dépend de nombreux paramètres : porosité de l'enduit, humidité de l'air ambiant, température, etc. La croissance des cristaux de calcite peut dans certains cas être particulièrement lente. Dans une étude de l'imprégnation de parois calcaires par de l'eau de chaux, Brajer et Kalsbeek montrent que 14 jours après imprégnation, aucun cristal n'est encore visible [Bra 99].

Par ailleurs, l'ensemble des publications examinées témoigne d'un consensus sur le fait que l'excellente adhésion des pigments à l'enduit repose sur des mécanismes d'encapsulation mécanique. Dans une peinture traditionnelle, la couche picturale est constituée en général d'un produit organique qui adhère au substrat par différents mécanismes. Lorsque ce produit organique se dégrade, la couche picturale se détache de son support. Dans le cas de la fresque, la couche picturale fait partie intégrante du substrat ; à moins de détruire la surface de celui-ci, il n'est pas possible de séparer les pigments de leur support.

Le chaînon manquant dans le processus global est le suivant : par quel mécanisme les pigments sont-ils amenés à faire corps avec l'enduit sous-jacent ? Chaque auteur a sa propre formulation pour aborder la question :

“The particles of pigment are pulled into the surface of the plaster and locked in place by the particles of $\text{Ca}(\text{OH})_2$.” [Pav 06]

“The CO_2 from the atmosphere combines with the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ of the lime, forming a layer of fine crystal CaCO_3 . Such carbonation process encapsulates the pigments so that they become an integral part of the wall surface.” [Can 10]

“[...] les pigments qui y sont posés vont ainsi se trouver, en quelque sorte, intégrés à l'ensemble du support grâce à la migration de la formation de carbonate vers la surface par suite de l'évaporation de l'eau.” [Ste 01]

“an intense diffusion of the pigments moving into the white plaster can be observed” [Dan 07]

Deux sortes de mécanismes possibles émergent à travers ces descriptions : soit la surface de l'enduit vient, par carbonatation, former une couche protectrice par-dessus les pigments, soit ce sont les pigments qui pénètrent sous la surface de l'enduit. Cette seconde hypothèse est validée par certains – Lecaron par exemple évoque une “pénétration superficielle des pigments dans l'enduit” [Lec 56] – mais rejetée par d'autres – pour Brysbaert, l'enduit et la couche picturale ne sont pas censés se mélanger [Bry 08].

Un troisième mécanisme, rarement évoqué, est proposé par Lecaron : les terres naturelles utilisées comme pigments contiennent souvent des silicates qui, localement, font prise hydraulique avec la chaux [Lec 56].

1.9 Un écart à la tradition : la fresque sur ciment

1.9.1 Apparition de la technique

On l'a vu au paragraphe 1.4, certains fresquistes anciens pratiquaient déjà la fresque sur chaux hydraulique sur les recommandations de Vitruve et de Cennini, apparemment avec succès. Lorsque l'emploi du ciment artificiel se généralise au XIX^e siècle, les artistes se posent la question de son utilisation en peinture à fresque.

Dans les années 20, Henri-Marcel Magne, professeur au Conservatoire National des Arts et Métiers, se fait la réflexion que la solidité de la fresque ne repose pas tant sur la carbonatation que sur la pénétration des pigments dans la capillarité de l'enduit, et que dès lors la fresque sur ciment doit être tout-à-fait possible [Mag 23, Ano 23a, Ano 23b]. Il réalise avec succès plusieurs séries d'essais dans son atelier, et se voit finalement confier la réalisation de la frise extérieure de l'église St-Christophe-de-Javel à Paris, peinte entièrement à fresque sur enduit de ciment.

Parallèlement, le peintre Nîmois Henri Pertus mène ses propres essais de fresque sur chaux hydraulique et constate qu'en dépit des préjugés défavorables à ce sujet, ses résultats sont tout-à-fait concluants [Per 37]. De la même façon, le muraliste Henri Marret expérimente la fresque sur enduits de chaux hydraulique ou de ciment, qu'il préfère aux enduits de chaux

aérienne pour les œuvres extérieures en raison de leur plus grande dureté [Mar 37].

D'autres artistes de la même école pratiquent également la fresque sur ciment (Jean Souverbie au palais de Chaillot [Fou 97], probablement Maurice Denis), mais n'ont pas laissé de sources écrites sur leur travail.

L'autre foyer d'apparition de la fresque sur ciment est le courant muraliste mexicain. David Alfaro Siqueiros et Diego Rivera, deux figures emblématiques du muralisme mexicain, s'emploient à redécouvrir la technique de la fresque telle qu'ils l'ont observée lors de leurs voyages en Italie. Pour les besoins des cours qu'il donne à la Chouinard Art Institute à Los Angeles, Siqueiros est amené à peindre à fresque sur des supports en béton, sur lesquels les enduits de chaux ne tiennent pas bien. Après concertation avec un architecte, il arrive à la conclusion qu'il serait plus judicieux d'utiliser un enduit de ciment. Ayant constaté l'efficacité de cette solution, il l'utilisera à plusieurs reprises pour ses œuvres personnelles [Siq 73].

1.9.2 Particularités techniques

Les quelques artistes qui ont laissé des sources écrites sur leur pratique de la fresque sur ciment s'accordent sur le fait que techniquement, elle diffère peu de la fresque traditionnelle.

La palette est la même que pour la fresque sur chaux : des pigments minéraux capables de résister au contact du mortier frais [Mag 23]. Marret, qui utilise pour la chaux une gamme de pigments assez large, met en garde dans le cas du ciment contre l'utilisation de certaines "poudres de couleurs très sèches, le cobalt en particulier", qui ne résistent pas [Mar 37]. Par ailleurs, l'artiste doit composer avec la teinte de son enduit : sur un ciment gris, les couleurs n'ont pas le même aspect que sur une chaux ou un ciment blanc.

Concernant les liants, chaque artiste a sa propre vision des choses. Par analogie avec la fresque à la chaux, Magne utilise une "eau de ciment". Siqueiros, lui, se tourne parfois vers des produits organiques. Une étude scientifique de la fresque *America Tropical* située à Los Angeles révèle que les pigments ont probablement été dilués dans de la nitrocellulose avant d'être appliqués sur l'enduit de ciment frais. Par un double effet chimique et physique, la mise en contact du liant organique et de l'enduit aqueux a immédiatement posé des problèmes de compatibilité et de dégradation du liant, et la couche picturale a aujourd'hui quasiment disparu [Piq 95].

La réalisation de la fresque en elle-même suit les recettes de la fresque traditionnelle : dessin préparatoire [Mag 23] puis application de l'enduit frais et des pigments sur des zones restreintes. Sur chaux hydraulique, Pertus peint un à deux mètres carrés par jour. Sur ciment, Magne parvient à peindre jusqu'à quatre mètres carrés en une seule journée. En revanche, Siqueiros, gêné par la prise rapide de ses enduits, développe un système de pistolet à air qui lui permet de propulser très rapidement ses pigments sur la surface avant qu'elle ne durcisse.

Les artistes ne mentionnent pas d'éventuelles finitions après application des pigments. Pour Lecaron cependant, le lissage qui donne l'aspect final des fresques sur chaux est impraticable sur les enduits de ciment, qui prennent trop rapidement [Lec 56].

1.9.3 Mécanismes d'adhésion des pigments

Chez beaucoup d'artistes, la fresque sur chaux hydraulique ou sur ciment inspire scepticisme. Deux types d'arguments reviennent chez les détracteurs de la technique.

D'abord, la prise du ciment est jugée trop rapide pour pratiquer la peinture à fresque :

“Cocciopesto¹ plaster was a limiting factor in the use of the fresco technique because of its colouration and hydraulic properties which accelerate the process of carbonation.” [Mug 06]

*“À cela s'ajoute le fait que les enduits à prise hydraulique réagissent très rapidement dans un premier temps, ce qui les empêche d'assurer une bonne cohésion des couches de couleurs par la suite.”*² [Weh 62]

Ensuite, étant donné que le ciment se carbonate peu par rapport à la chaux, il n'est pas possible que les pigments soient emprisonnés dans une couche de calcite comme dans la fresque classique :

“[...] ces matériaux de base de la construction moderne ne contiennent qu'une petite quantité de cet hydrate de chaux qui, par son abondance dans la chaux grasse, contribue à la calcification des couleurs superposées.” [Lec 56]

Aussi bien les écrits des artistes ayant testé la technique que les œuvres qu'ils ont laissées prouvent que ces *a priori* sont infondés, et que par conséquent le mécanisme de formation d'une fresque ne peut pas être imputé au phénomène de carbonatation exclusivement.

1. Poteries concassées

2. Traduction de l'auteur

2 Étude de fresques existantes

2.1 Les œuvres étudiées

Afin de comparer de façon pertinente les techniques et les mécanismes de la fresque sur ciment avec ceux de la traditionnelle fresque sur chaux, l'étude s'est focalisée sur deux œuvres du même artiste, le muraliste Henri Marret.

Additionnellement, des fragments de fresques sur chaux plus anciennes ont été observés à titre comparatif.

2.1.1 Fresque sur chaux d'Henri Marret, XXe siècle

La fresque sur chaux retenue pour l'étude est le chemin de Croix de l'église Sainte-Croix de Fourqueux (Yvelines), réalisé par Marret en 1922. Cette fresque consiste en 14 panneaux de béton armé encadrés de bois, douze carrés de dimensions $54,4 \times 54,4 \text{ cm}^2$ et deux rectangulaires de dimensions $55,5 \times 187 \text{ cm}^2$. Les panneaux sont recouverts d'un enduit de chaux aérienne sur lequel la peinture a été réalisée à fresque.

La figure 2.1 montre la station IX du chemin de Croix. L'ensemble des stations est présenté dans l'annexe A.3.

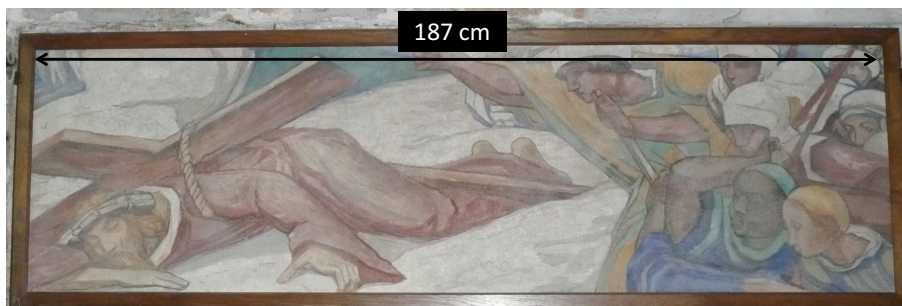


Figure 2.1 – Station IX du chemin de Croix de Fourqueux : Jésus tombe pour la troisième fois

2.1.2 Fresque sur ciment d'Henri Marret, XXe siècle

La fresque sur ciment retenue pour l'étude se situe sur le tympan de l'église St Hippolyte, dans le XIIIe arrondissement de Paris (figure 2.2). Elle représente les martyres de St Hippolyte et de St Laurent, condamnés respectivement à être trainé par des chevaux et brûlé vif sur un gril.



Figure 2.2 – Fresque du tympan de l'église St Hippolyte

La fresque, datée de 1936, a été réalisée directement sur le tympan de l'église après application d'un enduit de ciment gris.

2.1.3 Fresques sur chaux de Botticelli, XVe siècle

Des micro-prélèvements de fresques de Botticelli effectués il y a quelques années par le C2RMF ont été mis à notre disposition pour compléter l'étude. Les prélèvements, enrobés dans de la résine et polis, proviennent de deux fresques exposées au musée du Louvre, qui décoraient à l'origine les murs de la villa Lemmi dans les environs de Florence (figure 2.3). Les deux œuvres, datées de 1483–85, ont été redécouvertes sous un enduit de chaux en 1863, détachées de leur support et vendues au musée du Louvre.



Figure 2.3 – Fresques de la villa Lemmi, Sandro Botticelli, vers 1483 – 1485. À gauche, Vénus et les Grâces offrant un présent à une jeune fille. À droite, Lorenzo reçu par le cortège des Arts Libéraux.

2.1.4 Fresques sur chaux de l'acropole de Lero, Ier siècle

Les derniers échantillons étudiés sont de gros fragments d'enduits (figure 2.4) provenant des ruines de l'acropole romaine de Lero (actuelle île Ste Marguerite dans la baie de Cannes). Ces échantillons ont déjà fait l'objet d'analyses scientifiques il y a quelques années [Del 91].

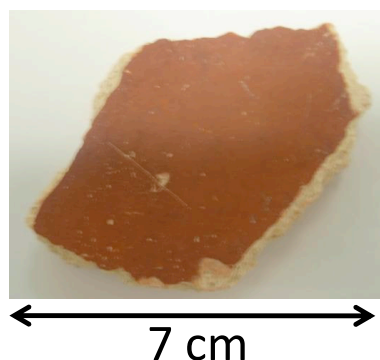


Figure 2.4 – Exemple de fragment d’enduit provenant de l’acropole de Lero

2.2 Protocole d’étude

La démarche adoptée pour l’étude des œuvres de Marret est synthétisée figure 2.5.

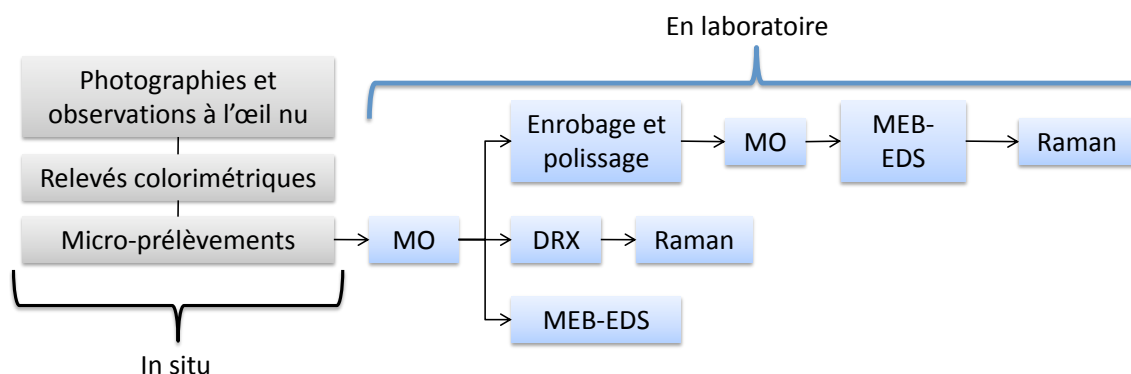


Figure 2.5 – Démarche d’étude des fresques de Marret

Les observations, relevés colorimétriques et prélèvements *in situ* ont nécessité deux jours de travail pour Fourqueux et une journée pour St Hippolyte. Dans ce dernier cas, il a été nécessaire d’installer un échafaudage pour accéder à la fresque située à plusieurs mètres de hauteur.

Les prises de vue macroscopiques ont été complétées par des images de détails acquises à l’aide d’un petit microscope USB de la marque Digimicro capable de grossir jusqu’à 200×.

Les micro-prélèvements, 24 sur St Hippolyte et 42 à Fourqueux, ont été effectués à l’aide d’une lame de scalpel n°11, en prenant soin de prélever à la périphérie de lacunes existantes. L’emplacement des prélèvements explicitement exploités dans ce document est indiqué dans les annexes A.4 et A.5.

Après observation en microscopie optique, les échantillons obtenus ont été soit métallisés pour une observation au MEB de leur surface, soit enrobés de résine et métallisés pour une observation au MEB de leur section, soit analysés en DRX et en Raman. Les caractéristiques des différents équipements utilisés sont regroupés en annexe B.

Dans le cas des échantillons de Botticelli et de Lero, l’ensemble des analyses s’est effectué

en laboratoire. Les fragments romains ont subi le même cycle de caractérisation que les fresques de Marret, tandis que les échantillons de Botticelli, déjà enrobés dans de la résine, n'ont pu être qu'observés en microscopie optique et en MEB.

2.3 Observations générales

2.3.1 État de conservation

Les fresques de St Hippolyte et de Fourqueux ont toutes les deux fait l'objet d'une campagne de restauration récente.

Dans le cas de St Hippolyte, les interventions de la restauratrice ont été minimales. La fresque, en très bon état général malgré quelques zones épidermées, a subi un dégrasage à l'eau et des retouches à l'aquarelle [Ber 07].

Le chemin de Croix de Fourqueux a nécessité une intervention plus lourde. Différents types d'altérations étaient à déplorer : pertes plus ou moins profondes de l'enduit de chaux, fissurations, pertes locales d'adhésion et pulvérulence de la couche picturale, encrassement, affleurement des armatures métalliques, restaurations maladroites. Les panneaux ont été nettoyés avec une solution de citrate de triammonium. Les lacunes de l'enduit ont été colmatées avec un mélange chaux / sable, les lacunes de la couche picturale ont été retouchées à l'aide d'un mélange pigments / résine acrylique. Finalement, la surface des panneaux a été consolidée à l'aide d'une résine acrylique. La connaissance des détails de cette intervention, regroupés dans le rapport de la restauratrice [Prv 07], est indispensable à l'interprétation correcte des résultats de l'étude.

Grâce à ces campagnes de restauration, les deux œuvres sont aujourd'hui en très bon état général, avec quelques zones épidermées (figure 2.6). D'après la fresquiste S. Delahousse, qui a pu observer les œuvres, ce type d'épidermage est assez caractéristique de l'emploi d'un lait de chaux comme liant.

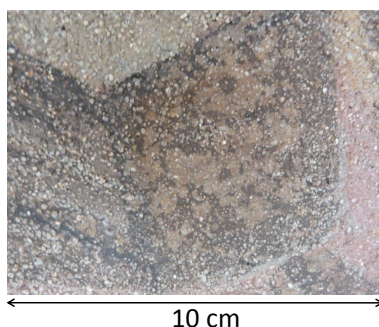


Figure 2.6 – Zone épidermée sur la fresque de St Hippolyte

2.3.2 Texture de surface

La fresque de St Hippolyte présente une surface très texturée et rugueuse. L'enduit de ciment n'a pas été retravaillé après application, sa surface est creusée de sillons laissés par les

mouvements de la taloche (figure 2.7). L'enduit est par ailleurs lourdement chargé de grains de sable millimétriques qui affleurent en surface. Les charges sont translucides ou blanches pour la plupart, certaines apparaissent légèrement colorées de jaune (figure 2.8).

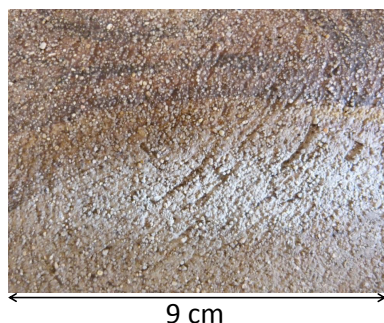


Figure 2.7 – *Marques de talochage*

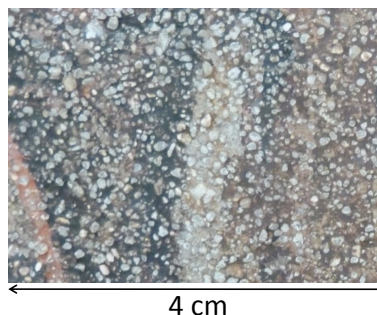


Figure 2.8 – *Affleurement des charges*

Certaines zones de la chevelure et de l'auréole de St Hippolyte ont un aspect différent, plus lisse, plus compact et légèrement brillant (figure 2.9). Il peut s'agir d'un soin particulier apporté à une zone importante de l'œuvre et riche en détail, ou bien d'une forme de repentir avec une seconde couche d'enduit par-dessus l'enduit principal.

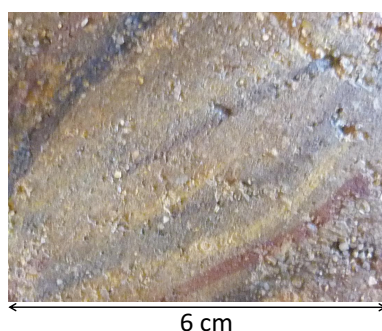


Figure 2.9 – *Détail de la chevelure de St Hippolyte*

Les panneaux de Fourqueux sont globalement beaucoup plus lisses que la fresque de St Hippolyte. Certaines zones attestent d'un lissage sans doute superficiel de l'enduit de chaux, qui a déformé les reliefs les plus marqués de la couche mais n'a pas affecté les creux (figure 2.10).



Figure 2.10 – *Détails des panneaux XIV (à gauche) et I (à droite)*

L'enduit est chargé d'un sable plus fin et plus coloré que celui de St Hippolyte. Les charges sont moins densément réparties dans l'enduit et affleurent un peu moins qu'à St Hippolyte. Elles ne sont pas visibles à l'échelle macroscopique (figure 2.11).

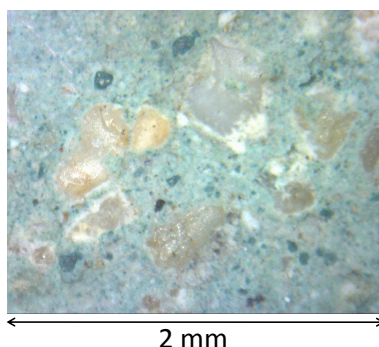


Figure 2.11 – Photographie au microscope USB de la surface d'un panneau de Fourqueux

Les fresques de Botticelli, observées à travers leur vitrine du Louvre, paraissent globalement lisses et mates.

Les fragments de Lero ont l'aspect de surface lisse, compact et brillant caractéristique de la fresque romaine (cf. figure 2.4).

2.3.3 Caractéristiques de la peinture à fresque

Des caractéristiques propres à la peinture à fresque sont observables sur les deux œuvres de Marret.

À Fourqueux, la couche picturale laisse parfois entrevoir les pointillés du dessin préparatoire (figure 2.12). Le carton ayant servi au dessin a été utilisé plusieurs fois par Marret : les églises de Fresnoy-lès-Royes et d'Irles (Somme) possèdent des chemins de Croix identiques à celui de Fourqueux.



Figure 2.12 – Détails de la fresque de Fourqueux laissant entrevoir le dessin préparatoire

Le dessin préparatoire n'a pas été repéré sur la fresque de St Hippolyte, ce qui ne signifie pas qu'il n'existe pas. Des incisions de l'enduit sont par contre visibles au niveau de certains détails, qui ont pu aider Marret à matérialiser son motif avant de peindre (figure 2.13).

À St Hippolyte, les dimensions importantes de la fresque ont interdit de la réaliser en une seule fois. Une limite très nette entre deux *giornate* a pu être observée, qui traverse la fresque en suivant le contour de certains décors (ligne noire sur la figure 2.14).

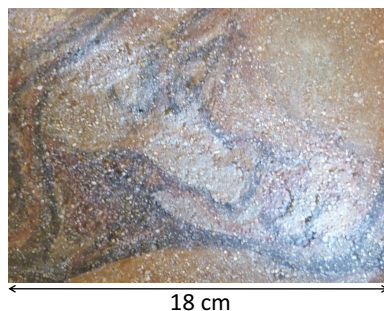


Figure 2.13 – *Détail du visage de St Hippolyte. Des incisions de l’enduit sont visibles au niveau des lèvres et du nez.*



Figure 2.14 – *Identification partielle des giornate de St Hippolyte*

Cette limite est bien visible, d’abord parce que l’enduit n’a pas la même épaisseur de part et d’autre du joint, ensuite parce que le joint est légèrement fissuré par endroit, et enfin parce que le raccord de teinte entre les deux zones n’est pas parfait. Une seconde limite moins évidente est partiellement visible au-dessus de la première (ligne blanche sur la figure 2.14). D’autres limites existent peut-être mais n’ont pas été repérées.

Pour l’anecdote, une empreinte de quatre doigts a été repérée sur la fresque, trace oubliée dans l’enduit frais par l’artiste ou par son maçon (figure 2.15).

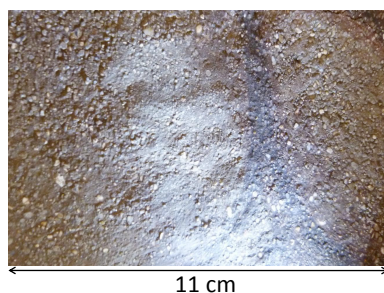


Figure 2.15 – *Empreinte de doigts dans l’enduit de St Hippolyte*

2.4 Étude colorimétrique

2.4.1 Principe

La colorimétrie peut être un outil puissant dans l'étude des couches picturales. En 1987, Delamare y voit une technique d'avenir pour l'étude des peintures murales, et imagine diverses applications [Del 87a] : étude de la richesse chromatique des œuvres, influence des interventions préventives, stabilité des couches picturales, redécouverte des couleurs d'origine, etc. Aujourd'hui, en effet, des modèles optiques sophistiqués permettent de relier dans certains cas les caractéristiques colorimétriques d'une couche picturale à ses caractéristiques physiques (épaisseur, composition, etc.) [Dup 04, Lat 07].

Les principes de base de la vision et de la mesure de la couleur sont rappelés dans l'annexe C. Les coordonnées colorimétriques des œuvres ont été mesurées dans l'espace CIELab à l'aide d'un spectro-colorimètre portable, dont les caractéristiques sont décrites dans l'annexe C. Le principal inconvénient de ce dispositif est le diamètre élevé de la fenêtre de mesure (2 cm).

Dans l'espace CIELab, l'axe vertical L^* représente la luminance, ou clarté, l'axe a^* représente l'axe vert – rouge et l'axe b^* l'axe bleu – jaune (figure 2.16).

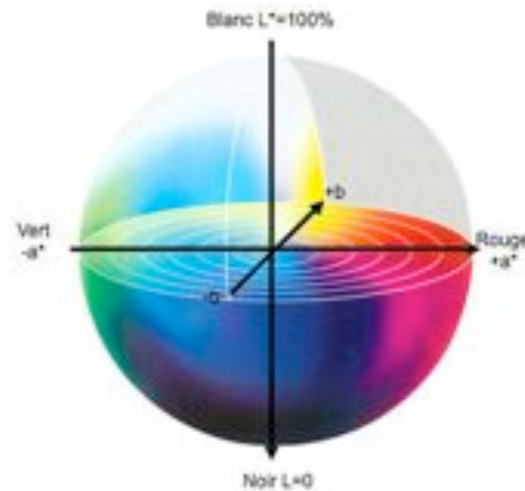


Figure 2.16 – Représentation de l'espace CIELab

L'espace colorimétrique CIELab est un espace uniforme : les isoteintes sont des droites dans le plan (a^*, b^*) , les isosaturations sont des cercles de centre $(0,0)$. Il est donc possible de définir deux autres coordonnées, qui peuvent être plus faciles à manipuler que a^* et b^* : la saturation C^* et la teinte h .

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$$

$$h = \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right)$$

L'espace étant euclidien, il est également possible de définir l'écart de couleur entre deux points comme la distance euclidienne qui les sépare :

$$\Delta E = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2}$$

Les coordonnées colorimétriques des fresques de Marret ont été relevées en 87 points pour St Hippolyte (cf. annexe A.4) et en 142 points répartis sur les 14 panneaux pour Fourqueux. Les pointés ont été faits sur des zones aussi homogènes que possible.

2.4.2 Comparaison générale

La figure 2.17 représente, pour les 2 œuvres de Marret, la clarté L^* en fonction de la teinte h pour chaque point de mesure.

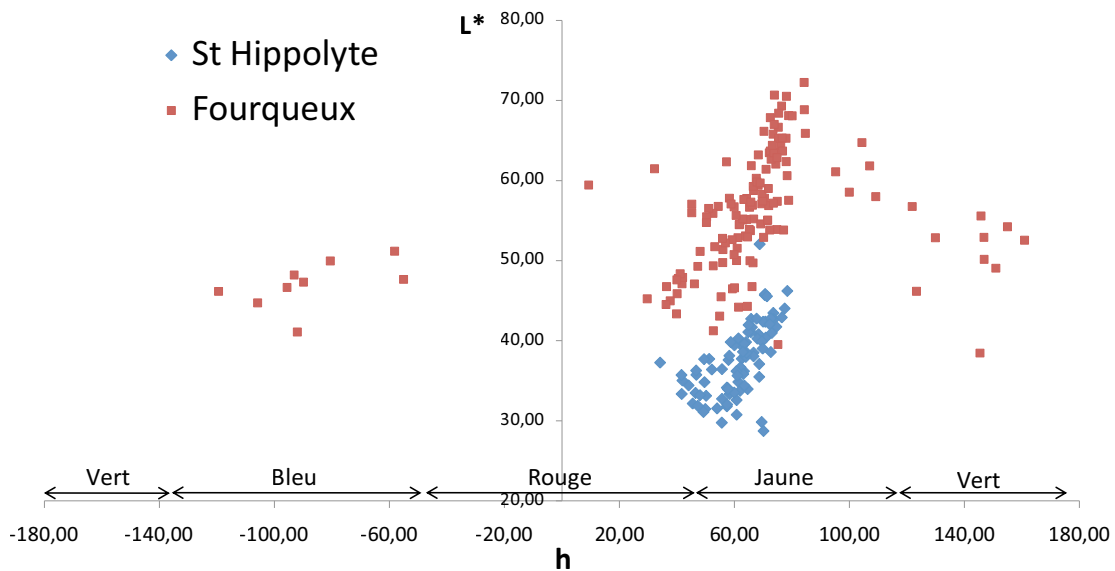


Figure 2.17 – Clarté en fonction de la teinte pour les relevés colorimétriques de Fourqueux et de St Hippolyte

La fresque de Fourqueux, réalisée sur fond blanc, est globalement plus claire que la fresque de St Hippolyte, réalisée sur fond gris. Par ailleurs, Marret a utilisé une palette beaucoup plus large à Fourqueux qu'à St Hippolyte, où il s'est limité aux teintes jaunes et rouges. Ceci est en adéquation avec ses témoignages écrits, où il met en garde contre l'emploi de certains pigments dans le cas du ciment [Mar 37]. Malgré l'emploi de bleus et de verts soutenus, la fresque de Fourqueux est elle aussi réalisée avec une dominante jaune, de la même gamme chromatique qu'à St Hippolyte. À part le décalage de clarté induit par les différences de support, les relevés colorimétriques dans la gamme jaune – rouge sont très similaires sur les deux fresques. Il est probable que Marret ait utilisé les mêmes pigments dans les deux cas et les ait travaillés de la même façon.

2.4.3 Détails des relevés colorimétriques de St Hippolyte

La figure 2.18 présente les coordonnées chromatiques dans le plan (a^* , b^*) des points de mesure de St Hippolyte.

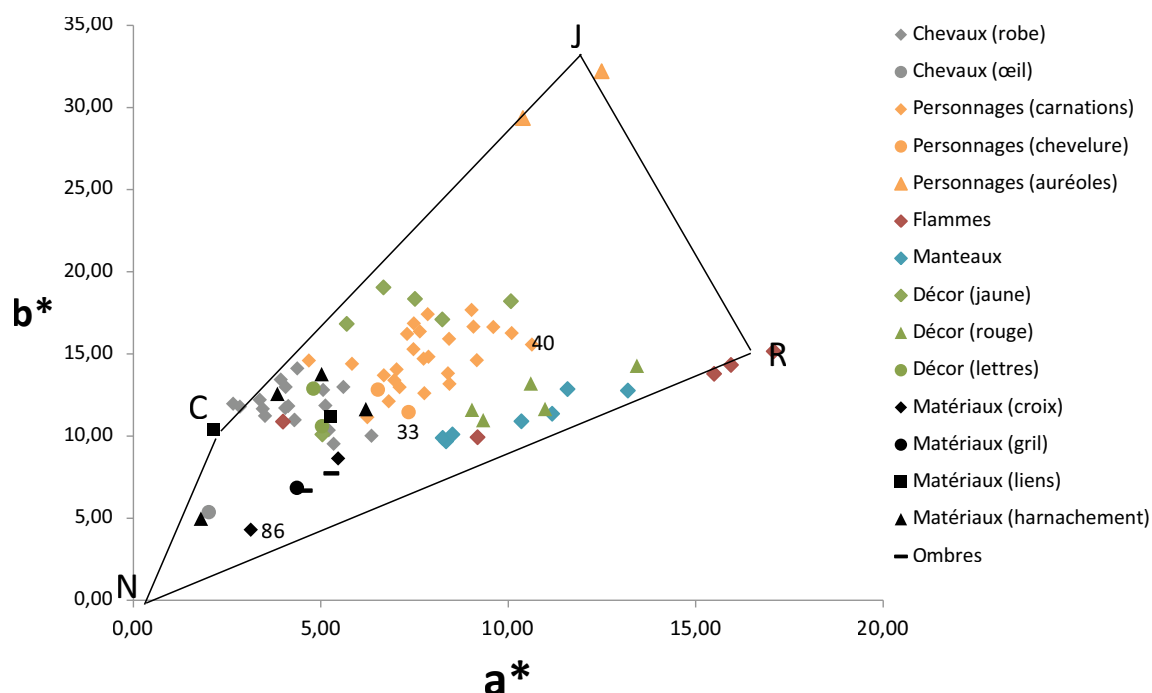


Figure 2.18 – Coordonnées chromatiques (a^* , b^*) des points de mesure de St Hippolyte

À première vue, l'organisation des points semble chaotique. En réalité, il est possible d'en extraire une certaine logique. L'examen attentif de la fresque révèle qu'elle est constituée de quatre couleurs de base : gris, noir, rouge et jaune. Sur la quasi-totalité de l'œuvre, l'artiste a utilisé ces quatre couleurs sous forme de mélanges complexes, sauf dans quelques zones : les auréoles des Saints sont constituées d'un jaune très pur et très saturé (pointé 52), seulement atténué par de très fins liserés rouges ; les flammes autour de St Laurent sont très rouges, en particulier au niveau des pointés 78, 81 et 82 ; la couleur du lien qui retient le bras droit de St Hippolyte (pointé 50) est celle de l'enduit brut, sans pigment (figure 2.19).



Figure 2.19 – Identification de trois zones de couleurs “pures”

Ces trois zones apparemment “pures” sont matérialisées sur la figure 2.18 par les lettres C

(pour ciment), J (pour jaune) et R (pour rouge). On fait l'hypothèse qu'elles correspondent aux coordonnées chromatiques des composés purs : enduit de ciment, pigment rouge et pigment jaune. Pour le noir, aucune zone ne permet d'isoler la couleur seule ; on fait l'hypothèse que le noir est parfait, c'est-à-dire de coordonnées (0, 0). On le note N.

Dans le système obtenu, par un phénomène de mélange soustractif, chaque point de mesure est le barycentre de ces quatre composantes principales. Les mélanges de couleur sont obtenus soit par mélange direct des pigments, soit par application de couches successives, soit, à cause de la taille de la fenêtre du colorimètre, par soustraction de couleurs adjacentes. Des exemples sont proposés sur les trois figures ci-dessous, appuyés par les observations réalisées in situ : Sur la figure 2.20, le point de mesure 86 est un mélange de rouge et de noir sur fond gris. Sur la figure 2.21, le point de mesure 40 est un mélange de jaune et de rouge sur fond gris. Enfin, sur la figure 2.22, le point de mesure 33 est un mélange de noir, jaune et rouge sur fond gris.

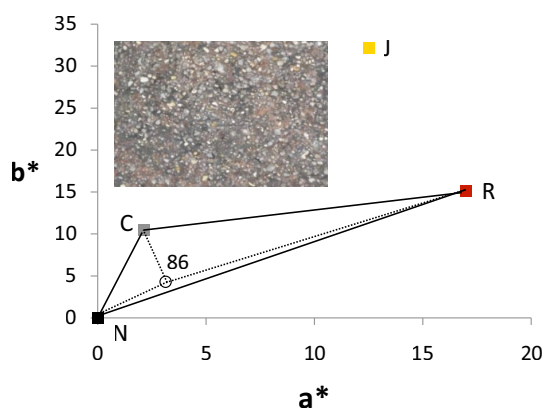


Figure 2.20 – Pointé 86 : couche de noir sur fond rouge et gris

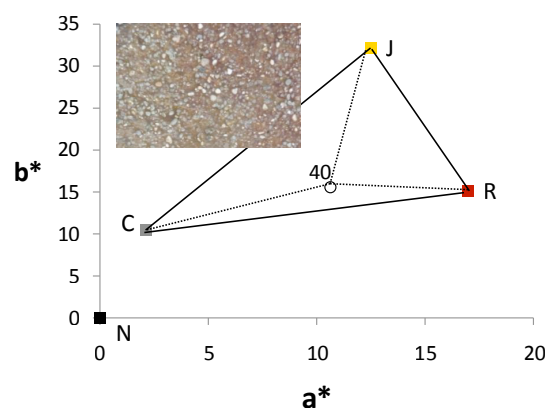


Figure 2.21 – Pointé 40 : couche jaune et rouge sur fond gris

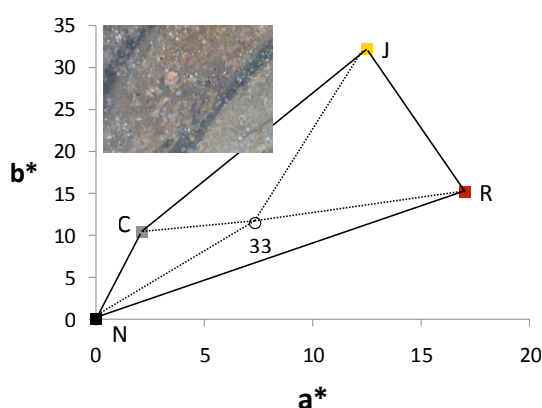


Figure 2.22 – Pointé 33 : couches noire, jaune, rouge et grise adjacentes

En appliquant ce principe au graphique de la figure 2.18, il apparaît clairement que, pour la robe des chevaux, Marret a tiré partie de la couleur naturelle de l'enduit, qu'il a réhaussée de petites quantités de jaune principalement, et de rouge à certains endroits. Pour les personnages, le décor du fond et le manteau de St Hippolyte, Marret a au contraire utilisé de plus fortes quantités de pigments afin de masquer la teinte de l'enduit. Les carnations sont

rendues par un mélange rouge – jaune, le manteau par du rouge relativement pur. Peut-être pour une raison esthétique, le noir n'est jamais appliqué pur. Les lettres, les ombres, l'œil du cheval, tout est systématiquement rehaussé à l'aide d'un fond jaune ou d'un fond rouge.

Ces réflexions sur les coordonnées colorimétriques sont bien sûr très qualitatives. Les coordonnées des composés purs ne sont pas connues avec certitude, la contribution des charges n'est pas considérée, les zones analysées sont trop grandes pour être sûr de mesurer une couleur homogène, etc. Cependant, elles permettent quand même d'émettre des hypothèses sur le nombre de pigments utilisés (3 en l'occurrence) et sur la façon dont Marret les a mélangés entre eux pour traiter les différents composants de son œuvre.

2.4.4 Détails des relevés colorimétriques de Fourqueux

Les figures 2.23 et 2.24 présentent les coordonnées chromatiques d'une partie des points de mesure de Fourqueux.

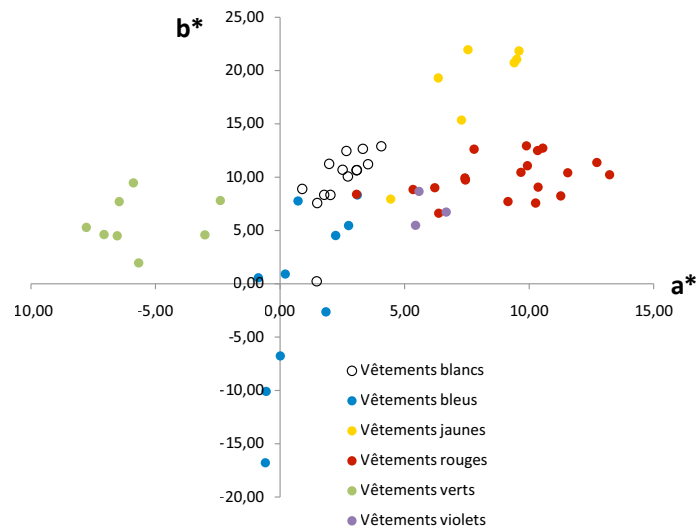


Figure 2.23 – Coordonnées chromatiques a^* , b^* de zones représentant des vêtements sur Fourqueux

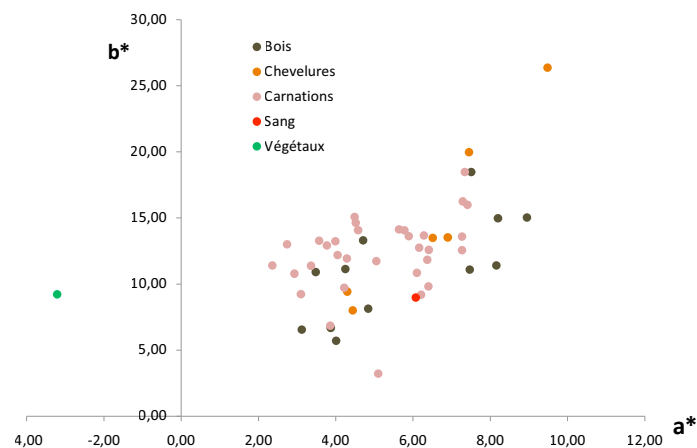


Figure 2.24 – Coordonnées chromatiques a^* , b^* d'autres zones sur Fourqueux

L'exercice réalisé sur St Hippolyte est plus délicat pour Fourqueux. Il est difficile voire impossible d'identifier les coordonnées des couleurs pures : toutes les zones sont des combinaisons de plusieurs teintes. La couleur de la chaux, par exemple, ne peut pas être déterminée car les zones blanches sont toujours additionnées de quelques grains bleus ou d'une couche de jaune (figure 2.25).

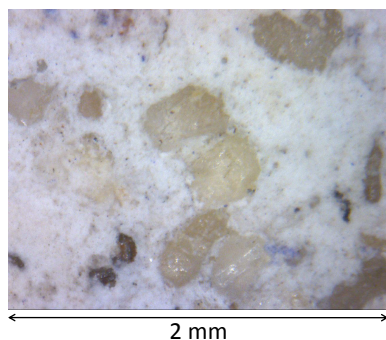


Figure 2.25 – Détail d'un vêtement blanc de la station XI observé au microscope USB

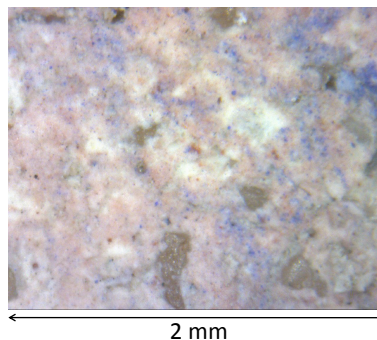


Figure 2.26 – Détail d'un vêtement bleu de la station XIII observé au microscope USB

Les rouges sont parfois mélangés à du blanc pour les éclaircir, parfois à du jaune pour obtenir des tons orangés. Les verts sont souvent additionnés de bleu. Le pigment bleu est tantôt utilisé pur, tantôt mélangé à du rouge pour obtenir du violet, tantôt appliqué sur un fond rose (figure 2.26). D'après Delahousse, cette pratique est courante : une assiette de couleur complémentaire permet de travailler facilement les ombres, en particulier pour les tissus. Les carnations, les chevelures et le bois sont rendus par des mélanges complexes de rouge, jaune, bleu et blanc. La surface réduite des panneaux a sans doute permis à Marret d'apporter davantage de soin et de finesse au travail de la couleur, avec une complexité chromatique bien supérieure à celle de St Hippolyte.

2.5 Analyse des prélèvements

2.5.1 Composition de l'*intonaco*

2.5.1.1 Les chaux de Fourqueux, Botticelli et Lero

La figure 2.27 propose une comparaison entre les enduits de chaux de Lero (à gauche), Botticelli (au centre) et Fourqueux (à droite).

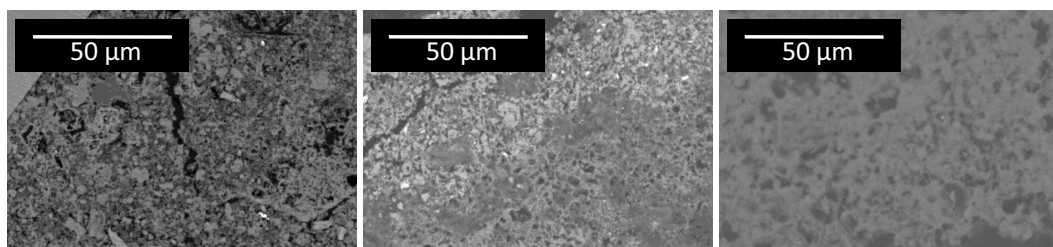


Figure 2.27 – Sections polies des enduits de Lero, Botticelli et Fourqueux observées au MEB en électrons rétrodiffusés

Les trois enduits ont une structure très similaire. La matrice est dense et très carbonatée, avec une microstructure très fine. Le réseau de calcite est micro-cristallin, ce qui est en bon

accord avec les descriptions de la littérature [Cou 01, Mug 06, Edw 08].

Dans le cas des fresques romaines, la DRX révèle la présence d'argiles sous forme d'illite et de kaolinite. La chaux utilisée est probablement hydraulique, comme souvent à l'époque romaine, ce qui explique son aspect légèrement plus complexe.

Les enduits de chaux sont globalement moins chargés que celui de St Hippolyte. Les caractéristiques des différents charges sont regroupées dans le tableau 2.1. Là encore, les résultats sont cohérents avec la revue bibliographique.

Fresque	Charges	Granulométrie
Lero	Grains de calcite	10 – 150 μm
Botticelli	Quartz blanc	10 – 200 μm
Fourqueux	Quartz blanc	50 – 100 μm

Tab. 2.1 – *Les différents charges utilisées dans les enduits de chaux*

2.5.1.2 Le ciment de St Hippolyte

La figure 2.28 présente une image en microscopie optique d'un prélèvement d'enduit effectué à la périphérie de la fresque de St Hippolyte. En plus des gros grains de sable blancs observés à la surface de la fresque, l'enduit apparaît lourdement chargé de particules micrométriques de formes et de couleurs variables. La présence de charges jaunes et oranges expliquent la teinte jaune de l'enduit relevée en colorimétrie.

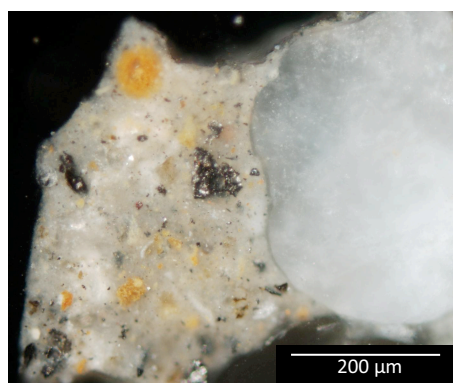


Figure 2.28 – *Section polie de l'enduit de St Hippolyte (prélèvement n°15) observée en microscopie optique*

Observé au MEB, l'enduit présente toutes les caractéristiques d'un ciment Portland (figure 2.29) : clinker, $C-S-H$, portlandite, cendres, charbon, quartz. L'enduit, vieux de presque 100 ans, est bien hydraté, avec une matrice très dense et très carbonatée. La DRX révèle la présence de gypse, indispensable à la régulation de la prise. Marret, ou en tout cas le maçon chargé de la réalisation de ses enduits, maîtrisait parfaitement la fabrication des mortiers de ciment.

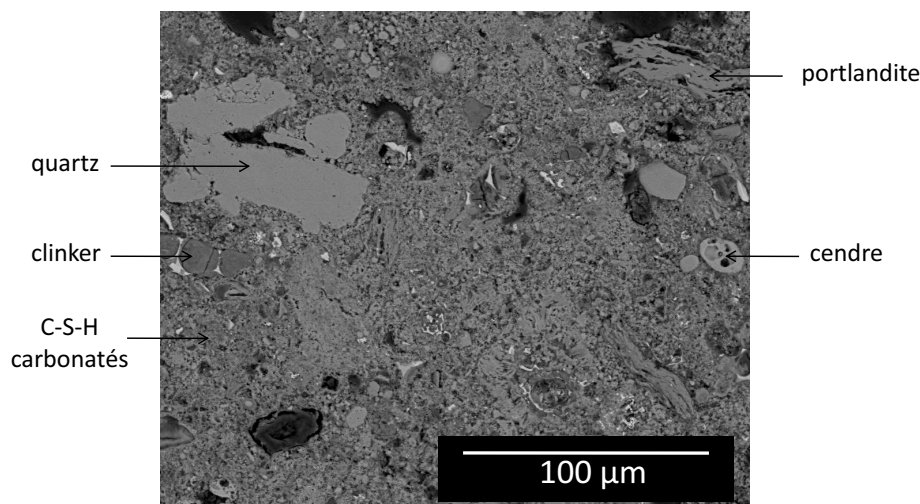


Figure 2.29 – Section polie de l'enduit de St Hippolyte (prélèvement n°15) observée au MEB en électrons rétrodiffusés

2.5.2 Structure de la couche picturale

2.5.2.1 Fresques romaines

La figure 2.30 propose deux observations différentes de la même section polie, au microscope optique et au MEB.

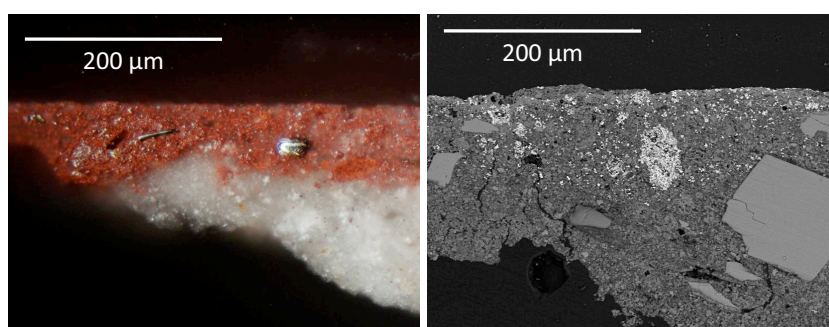


Figure 2.30 – Section polie d'un prélèvement de Lero observée en microscopie optique et au MEB en électrons rétrodiffusés

L'observation MEB révèle qu'il n'y a pas de limite nette entre la couche picturale et l'*intonaco*. Les pigments, qui apparaissent blancs sur l'image de droite, sont intimement dispersés dans la matrice de chaux, sur une épaisseur de l'ordre de 120 µm. Les pigments sont disposés de façon éparse dans l'enduit, mais leur fort pouvoir diffusant donne l'illusion à l'œil d'une couche colorée continue.

Au MEB, la surface de l'enduit révèle une structure différente du cœur, plus dense, plus compacte et moins chargée (figure 2.31). Elle apparaît couverte de zones extrêmement lisses, qui semblent chevaucher des zones plus rugueuses et plus poreuses (figure 2.32).

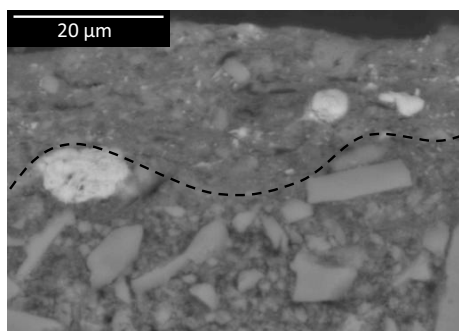


Figure 2.31 – Section d'un prélèvement de Lero observée en MEB en électrons rétrodiffusés

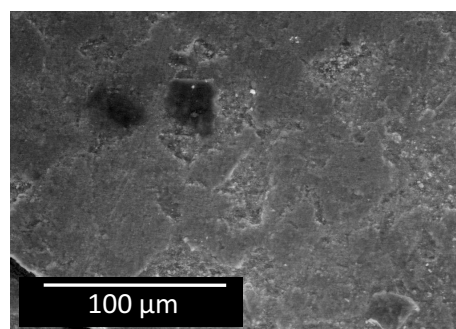


Figure 2.32 – Surface d'un prélèvement de Lero observée au MEB en électrons secondaires

Ces observations sont en bon accord avec les descriptions d'un lissage extrêmement soigné de la surface, qui vient déformer l'enduit et orienter sa cristallisation. De possibles traces de l'outil utilisé sont visibles à l'échelle macroscopique (figure 2.33). Sur les sections polies, le lissage semble affecter des épaisseurs variables, de 1 à 20 μm .

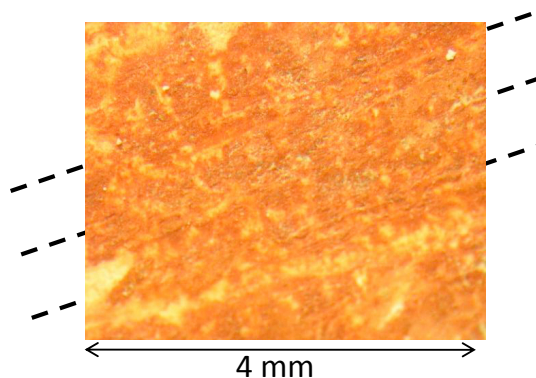


Figure 2.33 – Surface d'un fragment de Lero observée à la binoculaire. Les pointillés matérialisent les traces d'outil de lissage.

À l'exception d'un décor vert et blanc qui a manifestement été appliqué à sec sur un fond rouge préexistant (figure 2.34), les autres échantillons observés présentent tous cette même structure.

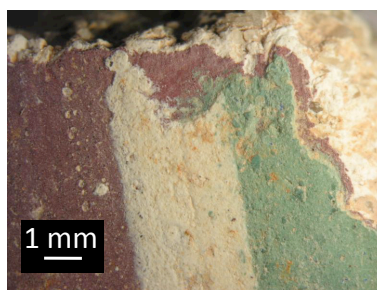


Figure 2.34 – Fragment de fresque de Lero avec décor appliqué à sec sur fond appliqué à fresque

Les fragments de Lero constituent l'illustration parfaite de ce que devrait être la technique de la "vraie" fresque telle qu'elle est décrite dans tous les ouvrages : surface lisse et compacte, pas d'existence d'une couche picturale distincte, inclusion des pigments dans les premières couches de l'enduit.

2.5.2.2 Fresques de Botticelli

Les échantillons de Botticelli sont globalement plus complexes que ceux de Lero, avec plusieurs couches de pigments dans une même zone. Les observations présentées ici ont été faites sur une sélection d'échantillons monocouches.

La figure 2.35 présente une section polie observée en microscopie optique et en MEB. Sur l'image de gauche, la couche picturale ressemble beaucoup à celles des échantillons de Lero. Pourtant, l'image de droite révèle qu'il existe en MEB un contraste marqué entre la zone colorée et la zone blanche.

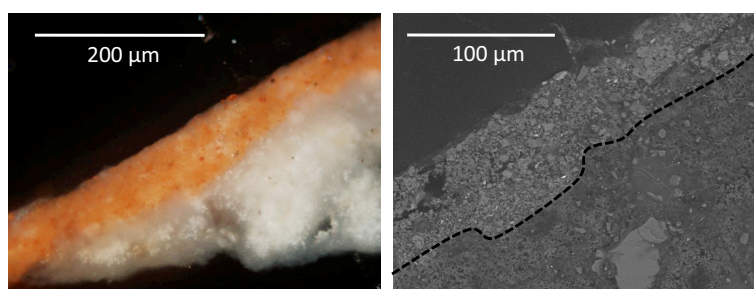


Figure 2.35 – Section polie d'un prélèvement de Botticelli observée en microscopie optique et au MEB en électrons rétrodiffusés

Deux hypothèses peuvent expliquer ce contraste. La première hypothèse est que la surface de l'échantillon est la surface originelle de l'*intonaco*, dans laquelle les pigments ont pénétré comme pour la fresque romaine. La différence de contraste peut alors s'expliquer par des modifications de densité et de structure induites par l'action du pinceau et la présence d'un liant. La seconde hypothèse est que la surface originelle de l'*intonaco* est la ligne en pointillé sur la figure, sur laquelle les pigments ont été appliqués à l'aide d'un liant à l'eau de chaux sans que les deux couches ne se mélangent.

L'observation d'autres sections polies tend à confirmer la seconde hypothèse. Sur les échantillons présentés figures 2.36 et 2.37, la limite entre les deux zones est encore plus marquée. Sur la figure 2.37, elle est matérialisée par un fin liseré transparent en MO, qui correspond en MEB à une couche très dense de calcite.

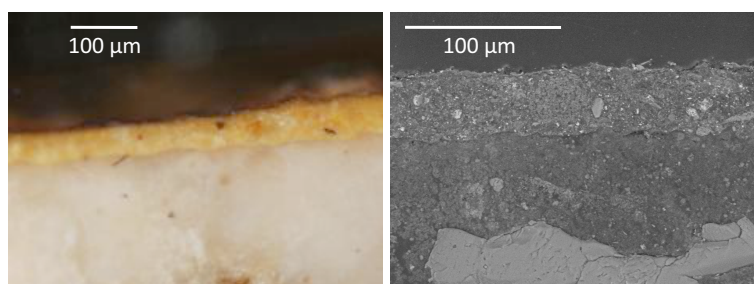


Figure 2.36 – Section polie d'un prélèvement de Botticelli observée en microscopie optique et au MEB en électrons rétrodiffusés

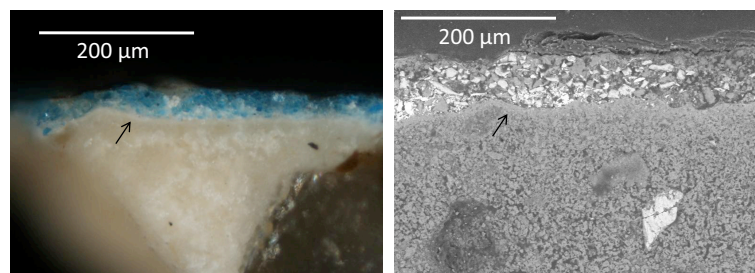


Figure 2.37 – Section polie d'un prélèvement de Botticelli observée en microscopie optique et au MEB en électrons rétrodiffusés

2.5.2.3 Fresque de Fourqueux

Les prélèvements provenant de Fourqueux présentent une structure intermédiaire entre celle des fresques romaines et celle des fresques de Botticelli. Selon les échantillons, il y a une différence de microstructure plus ou moins marquée entre la couche pigmentée et la couche vierge (figures 2.38 et 2.39), mais elle n'est jamais aussi linéaire et aussi nette que dans le cas de Botticelli.

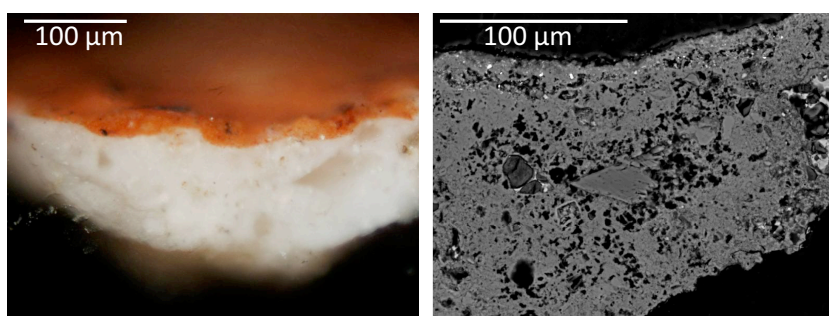


Figure 2.38 – Section polie du prélèvement n°2 de Fourqueux observée en microscopie optique et au MEB en électrons rétrodiffusés

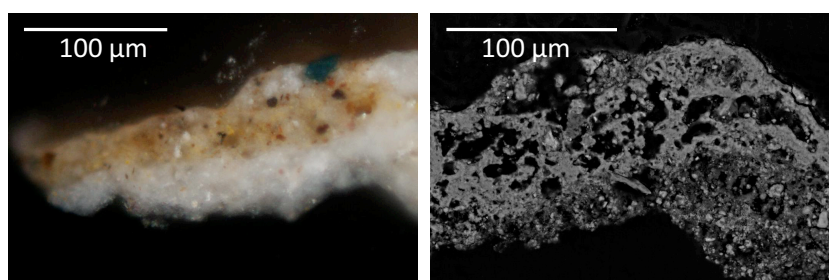


Figure 2.39 – Section polie du prélèvement n°1 de Fourqueux observée en microscopie optique et au MEB en électrons rétrodiffusés

Contrairement aux fresques de Lero, la surface de Fourqueux est rugueuse et poreuse. Observée au MEB, elle laisse entrevoir un réseau constitué de calcite micro-cristalline (figure 2.40). Les pigments sont piégés dans les pores de ce réseau.

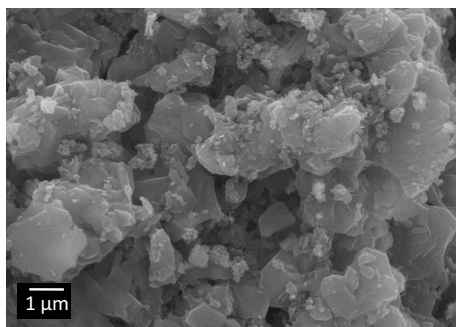


Figure 2.40 – Surface du prélèvement n°1 de Fourqueux observée au MEB en électrons secondaires

Sur deux sections polies, la couche picturale contient une quantité importante de soufre (figure 2.41), identifiée comme du gypse $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ par DRX. Dans les deux cas, il s'agit de prélèvements provenant d'un vêtement vert clair. L'ajout de gypse peut avoir servi à éclaircir le pigment, ou au contraire à en relever la teinte. Ce procédé, connu des artistes, était parfois utilisé pour adoucir la texture de surface et illuminer la couleur du pigment [Her 08].

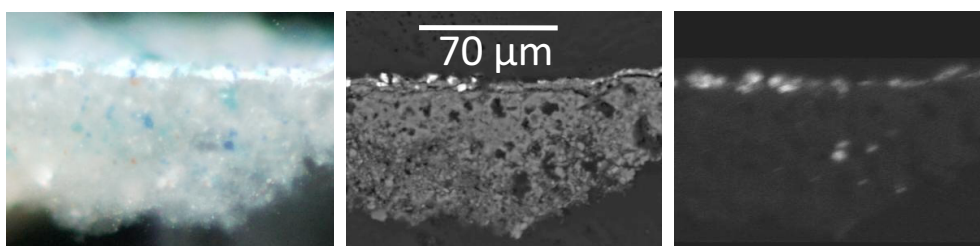


Figure 2.41 – Section polie du prélèvement n°8 de Fourqueux observée en microscopie optique et au MEB en électrons rétrodiffusés. À droite, cartographie EDS du soufre.

2.5.2.4 Fresque de St Hippolyte

Observés au MEB, les prélèvements provenant de St Hippolyte présentent tous une distinction très nette entre la couche colorée et la couche vierge (figure 2.42), imputable d'une part à la présence d'éléments plus lourds provenant des pigments et d'autre part à une différence de structure, la couche picturale étant plus dense que l'enduit.

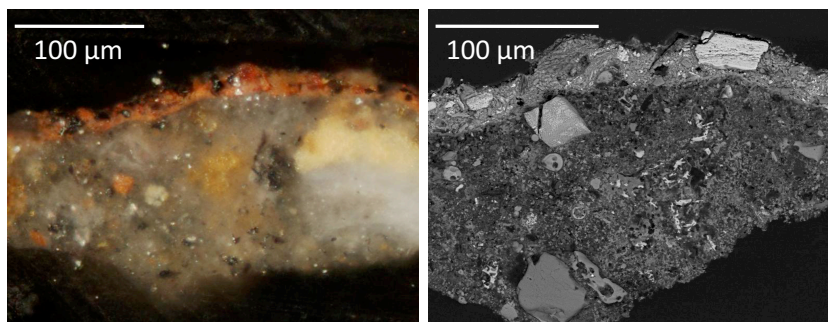


Figure 2.42 – Section polie du prélèvement n°22 de St Hippolyte observée en microscopie optique et au MEB en électrons rétrodiffusés

Les analyses EDS révèlent la présence systématique de soufre dans la couche picturale (figure 2.43). Les analyses en DRX, ainsi que la structure lamellaire caractéristique des cristaux (figure 2.44), permettent de conclure à la présence de gypse dans toute l'épaisseur de la couche picturale.

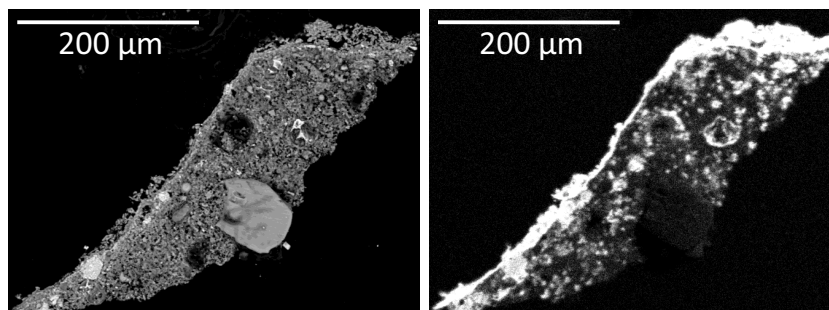


Figure 2.43 – Section polie du prélèvement n°7 de St Hippolyte observée au MEB en électrons rétrodiffusés (à gauche) et cartographie EDS du soufre (à droite)

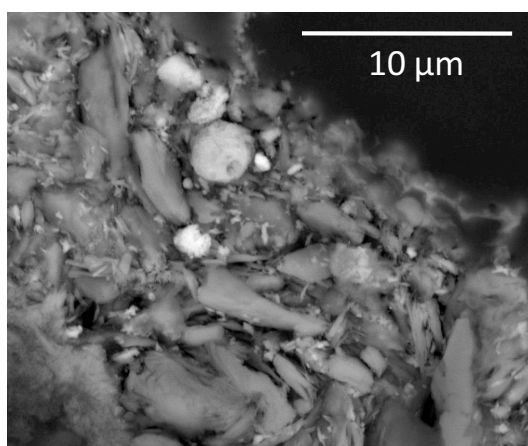


Figure 2.44 – Section polie du prélèvement n°22 de St Hippolyte observée au MEB en électrons rétrodiffusés

Cette présence de gypse est un résultat inattendu. On l'a vu sur les fresques de Fourqueux, des grains de gypse peuvent ponctuellement être ajoutés au pigment pour obtenir certains effets de couleur. Sur St Hippolyte, le gypse est ajouté systématiquement, il ne s'agit donc pas d'un effet esthétique local.

Il n'est pas rare que du gypse soit détecté en surface de peintures murales comme un produit de dégradation : la calcite de l'enduit réagit avec le dioxyde de soufre de l'atmosphère pour former du gypse [Pav 06]. Cette hypothèse n'est pas satisfaisante ici : le gypse est trop nettement localisé dans la couche picturale pour être le résultat de réactions aléatoires. Par ailleurs, la transformation du calcaire en gypse a tendance à piéger les saletés extérieures et s'accompagne en général de la formation de croûtes noires, non observées à St Hippolyte.

La seule hypothèse pertinente est que Marret a volontairement utilisé un liant à base de plâtre (enduit de sulfate de calcium) pour l'ensemble de la fresque. L'organisation des lamelles laisse d'ailleurs penser qu'elles se sont orientées sous l'action du pinceau.

L'ajout de gypse obéit-il à des exigences esthétiques, peut-être en vue d'atténuer la teinte grise du ciment ? Ou bien à des exigences mécaniques, en vue de garantir l'adhésion de la couche picturale à l'enduit ? Des éléments de réponse seront apportés grâce à la phase de reconstitution.

2.5.2.5 Comparaison des épaisseurs de couche

La figure 2.45 propose un aperçu des épaisseurs moyennes de couche picturale mesurées sur les quatre œuvres étudiées. Pour chaque œuvre, les épaisseurs ont été mesurées en dix endroits sur cinq sections polies différentes, soit un total de 50 points de mesure.

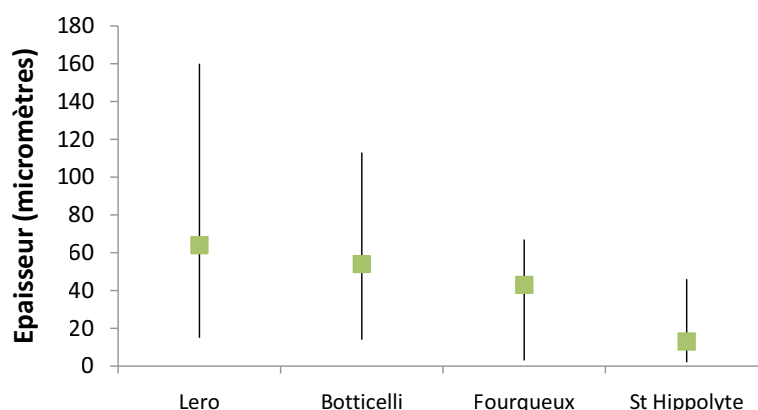


Figure 2.45 – *Épaisseurs moyennes des couches picturales pour les 4 œuvres étudiées*

Les couches picturales des fresques sur chaux ont des épaisseurs moyennes voisines, mais celles de Lero et de Botticelli s'étendent sur une fourchette plus large. Dans le cas de Botticelli, cela peut s'expliquer par la présence de nombreuses couches réalisées à sec, qui ont systématiquement été prises en compte dans les mesures.

La fresque sur ciment a des épaisseurs de couches picturales globalement inférieures à celles des fresques sur chaux, avec un minimum autour de 2 μm . Il n'est pas possible pour l'instant de conclure s'il s'agit d'une volonté de l'artiste, qui aurait utilisé un minimum de pigments pour tirer parti de la couleur de l'enduit, ou bien d'une particularité technique de la fresque sur ciment, sur laquelle le dépôt des pigments se ferait moins bien. L'hypothèse d'un geste délibéré de l'artiste serait à première vue satisfaisante, étant donné que des épaisseurs de couches similaires ont été mesurées sur Fourqueux.

2.6 Identification des pigments

Le tableau 2.2 propose une synthèse des différents pigments utilisés à Fourqueux et à St Hippolyte, identifiés par combinaison de MEB-EDS, DRX et Raman.

Couleur	Pigment	Composé coloré	Formule	St Hippolyte	Fourqueux
Rouge	Ocre rouge	Hématite	$\alpha - Fe_2O_3$	×	×
Jaune	Ocre jaune	Goethite	$\alpha - FeO(OH)$	×	×
Noir	Pyrolusite	Oxyde de manganèse	MnO_2	×	
Bleu	Bleu outremer	Lazurite synthétique	$Na_8[Al_6Si_6O_{24}]S$		×
Vert	Vert de chrome	Oxyde de chrome	Cr_2O_3		×
Blanc	Blanc de titane	Anatase	TiO_2		×
	Blanc fixe	Sulfate de baryum	$BaSO_4$		×

Tab. 2.2 – *La palette de Marret*

Pour la fresque sur chaux, Marret utilise un mélange de pigments traditionnels, comme les ocres, et de pigments de synthèse modernes. Pour ses bleus très profonds, il utilise la version synthétique de la lazurite, le composant principal du lapis-lazuli, que les anciens utilisaient sous sa forme naturelle.

Pour St Hippolyte, les analyses confirment ce que la colorimétrie permettait d'estimer, à savoir l'utilisation de trois pigments. Lorsqu'il travaille sur ciment, Marret restreint sa palette à des pigments qu'il sait stables, et compense habilement en tirant parti de la couleur de son enduit, teinté de charges jaunes et rouges.

Aussi bien à Fourqueux qu'à St Hippolyte, les observations en microscopie optique sous UV et les analyses Raman écartent systématiquement la présence de liants organiques : la totalité des pigments est appliquée à fresque, avec peut-être l'utilisation d'un liant au lait de chaux dans certaines zones comme en témoigne la présence de zones épidermées.

2.7 Synthèse

Les deux tableaux 2.3 et 2.4 regroupent, en guise de synthèse, les principaux résultats exposés ci-dessus.

	Lero	Botticelli	Fourqueux
Texture	Lisse et brillante	Lisse et mate	Zones rugueuses, zones lisses
<i>intonaco</i>	Chaux hydraulique	Chaux aérienne	Chaux aérienne
Charges	Calcite	Quartz blanc	Quartz blanc
Distinction enduit - couche picturale	Non	Oui. Parfois liseré de calcite entre les deux	Oui. Parfois gypse dans la couche picturale
Couche picturale	60 μm	50 μm	40 μm

Tab. 2.3 – *Comparaison des différentes techniques sur chaux*

	Fourqueux	St Hippolyte
Texture	Zones rugueuses, zones lisses	Très rugueux et granuleux
<i>intonaco</i>	Chaux aérienne	Ciment Portland
Charges	Quartz blanc	Quartz blanc, jaune, rouge, charbons, cendres
Distinction enduit - couche picturale	Oui. Parfois gypse dans la couche picturale	Oui. Systématiquement gypse dans la couche picturale
Couche picturale	40 μm	10 μm

Tab. 2.4 – *Comparaison de la technique sur chaux et sur ciment*

Certaines différences, par exemple l'utilisation de charges variées, peuvent s'expliquer facilement par des particularités techniques propres à chaque époque ou par une volonté de l'artiste. D'autres, comme la structure des couches picturales, appellent à une investigation plus approfondie des mécanismes sous-jacents.

3 Reconstitutions en laboratoire

Les reconstitutions ont pu être réalisées grâce à l'aide précieuse de la fresquiste Solène Delahousse, qui a mis à notre disposition son atelier, ses outils et son savoir-faire.

3.1 Réalisation des panneaux

3.1.1 Les supports

Les fresques reconstituées ont été peintes sur des panneaux de mortier coffrés sur quelques centimètres d'épaisseur dans des cadres de bois carrés de 30 cm de côté. La composition du mortier est présentée dans le tableau 3.1.

Constituant	Granulométrie	Proportion volumique
Ciment gris CEM I		1/7
Sable	0-2 mm	3/7
Gravier	2-3 cm	1/7
Billes de céramique	1-2 cm	
Eau	-	2/7

Tab. 3.1 – *Composition approximative du mortier des supports*

L'origine exacte des charges n'est pas connue. On notera que les quantités indiquées sont approximatives. Comme tout artiste qui maîtrise sa technique, S. Delahousse travaille de façon empirique, en ajoutant tel ou tel ingrédient au gré de ses ressentis.

3.1.2 Les enduits

Quatre types d'enduits ont été fabriqués, avec les matériaux de base déjà présentés dans le tableau 3.1 :

- Un enduit grossier de ciment : 4 volumes de sable pour 1 volume de ciment
- Un enduit fin de ciment : 3 volumes de poudre de marbre ($0 - 600 \mu m$) pour 1 volume de ciment
- Un enduit grossier de chaux : 2 volumes de sable pour 1 volume de chaux
- Un enduit fin de chaux : 1 volume de poudre de marbre pour un volume de chaux

L'eau a été introduite au jugé, à raison d'environ un volume d'eau pour un volume de ciment. Les enduits ont été appliqués sur les panneaux à l'aide d'une taloche en bois, et ont subi divers traitements de surface : lavage à l'éponge pour faire affleurer les charges, lissage grossier ou lissage soigné.

L'enduit grossier de ciment lavé à l'éponge reproduit de façon convenable celui de St Hippolyte (figure 3.1), la couleur des charges mise à part. De la même façon, la texture de l'enduit grossier de chaux reproduit bien celle de Fourqueux. La comparaison entre l'original et les reconstitutions seront donc pertinentes sur ce point là.

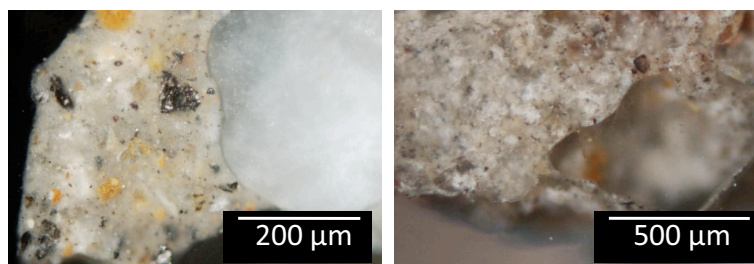


Figure 3.1 – *Sections polies de l’enduit de St Hippolyte (à gauche) et de l’enduit grossier de ciment reconstitué (à droite) observés en microscopie optique*

3.1.3 Les pigments

Deux types de pigments ont été utilisés, une ocre rouge à base d’hématite et un oxyde de fer noir.

Ils ont été dilués dans trois sortes de liant : eau pure, lait de chaux (environ 1 mL de chaux dans 6 cL d’eau) et eau de plâtre (environ 0,5 mL de plâtre dans 6 cL d’eau).

L’un des panneaux a été réservé à la reproduction par Delahousse d’un morceau de la station IV de Fourqueux. La palette utilisée pour cet essai, plus large que dans les autres cas, ne nous a pas été décrite.

3.2 La fresque sur chaux

3.2.1 La technique de Fourqueux

La reconstitution d’une partie de la station IV de Fourqueux présente la même texture de surface (figure 3.2) et la même microstructure (figure 3.3) que l’original. Il est donc raisonnable de conclure que les deux panneaux ont été réalisés avec des techniques très similaires. Les points très brillants observés au MEB sur l’échantillon reconstitué correspondent aux pigments utilisés par la fresquiste et ne doivent pas être pris en compte dans la comparaison des deux sections polies.



Figure 3.2 – *À gauche, détail de la station IV de Fourqueux. À droite, sa reproduction par S. Delahousse.*

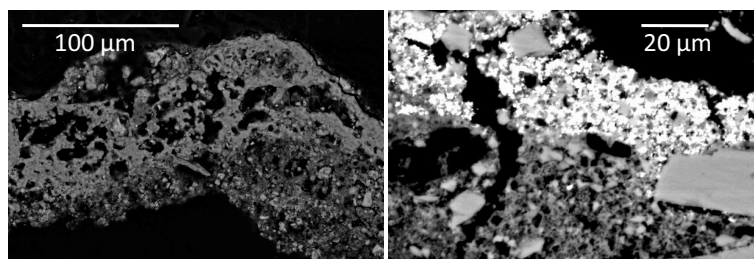


Figure 3.3 – Sections polies du prélèvement n°1 de Fourqueux (à gauche) et d’un prélèvement de la reproduction de S. Delahousse (à droite) observées au MEB en électrons rétrodiffusés

La reconstitution a été réalisée avec l’enduit grossier de chaux, appliqué à la taloche et lavé à l’éponge pour faire affleurer les charges. Les pigments ont ensuite été appliqués dilués dans de l’eau. La figure 3.3 montre clairement qu’ils ont pénétré sous la surface de l’*intonaco* – la présence de charges dans la couche picturale invalide l’hypothèse d’un mouvement contraire, où l’*intonaco* aurait précipité par dessus les pigments.

3.2.2 L’action du lissage

3.2.2.1 Sur la texture de l’enduit

Deux types de lissage ont été testés sur l’enduit fin de chaux : un lissage “superficiel” à l’aide d’une taloche, et un lissage très soigné à l’aide d’une spatule souple. Cette seconde technique consiste en des cycles successifs de lissage et de repos, la procédure totale durant plusieurs dizaines de minutes au minimum. L’enduit ayant subi un lissage soigné présente le même aspect lisse et brillant que certaines zones de Fourqueux et que les fresques romaines.

Les deux techniques de lissage entraînent la formation d’une couche plus dense en surface de l’enduit, qui peut être imputée à la remontée d’une eau riche en calcium sous l’action de compression de l’enduit. Lorsqu’elle s’évapore, cette eau laisse un précipité dense en surface, qui apparaît sous forme de liseré transparent en microscopie optique (figure 3.4), similaire à ceux observés sur les échantillons de Botticelli.

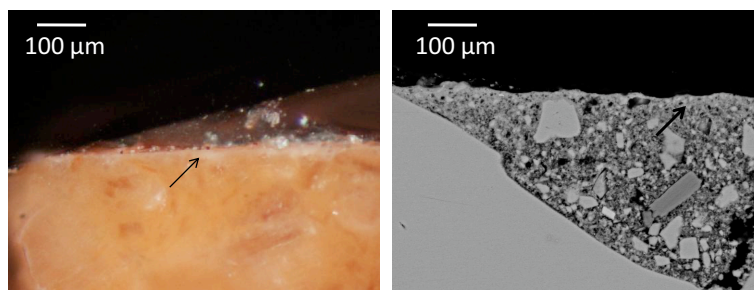


Figure 3.4 – Section polie d’un enduit de chaux ayant subi un lissage soigné observée en microscopie optique et au MEB en électrons rétrodiffusés

Le lissage soigné à la spatule a une deuxième conséquence sur la morphologie de surface : la couche superficielle de calcite est beaucoup plus polie que dans le cas d’un lissage superficiel (figure 3.5). C’est elle qui donne à la surface son aspect brillant. Il semblerait que les actions

successives de la spatule aient pour effet d'orienter les germes de $Ca(OH)_2$ et de calcite en cours de formation dans la couche d'eau superficielle et de favoriser une cristallisation sous forme de couche fine. Une étude en DRX plus poussée serait nécessaire pour décrire précisément la texture cristalline de la surface.

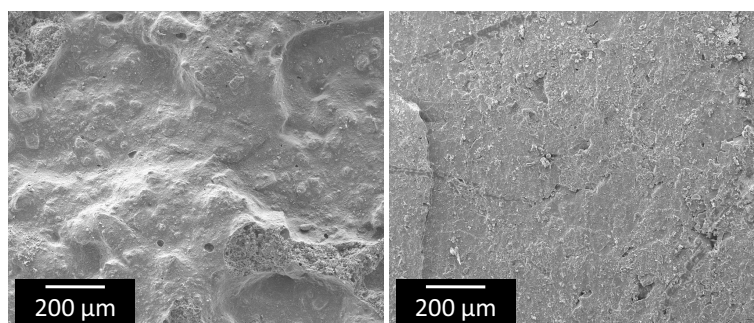


Figure 3.5 – Surfaces d'un enduit de chaux superficiellement lissé (à gauche) et soigneusement lissé (à droite) observées au MEB en électrons secondaires

3.2.2.2 Sur le dépôt des pigments

Lorsque les pigments sont appliqués sur la surface ayant subi un lissage poussé, ils ont tendance à s'écouler le long de l'enduit. La surface est en effet rendue imperméable par la couche de calcite qui la recouvre. La pénétration des pigments doit alors être forcée à l'aide d'un lissage supplémentaire, qui semble plus ou moins efficace selon les zones observées : la figure 3.6 présente deux zones du même prélèvement observé en microscopie optique. Dans la zone de gauche, les pigments noirs semblent avoir pénétré dans l'enduit. Dans la zone de droite, ils semblent au contraire former une couche distincte.

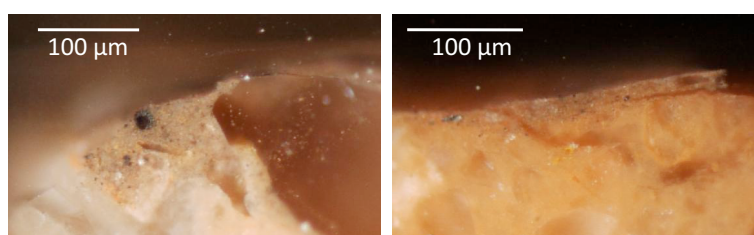


Figure 3.6 – Section polie d'un enduit de chaux soigneusement lissé sur lequel ont été appliqués à fresque des pigments noirs, observée en microscopie optique

L'insertion des pigments semble gênée par un lissage trop soigné de la surface. Bien qu'aucun essai de reconstitution ne vienne étayer ces hypothèses, il est probable que Botticelli ait pratiqué un lissage antérieur à l'application des pigments, qui a abouti à la formation de deux couches bien distinctes, tandis que les fresquistes romains ont pratiqué un lissage postérieur à l'application des pigments, qui a permis de les insérer profondément dans l'enduit et de fermer la surface.

3.3 La fresque sur ciment

3.3.1 La vraie fresque

La première reconstitution de fresque sur ciment a été effectuée selon la technique la plus simple, considérée comme celle de la “vraie” fresque : les pigments sont dilués dans de l’eau et appliqués sur l’enduit de ciment frais, sans aucune autre étape. En terme d’aspect, le résultat est proche de St Hippolyte (figure 3.7).

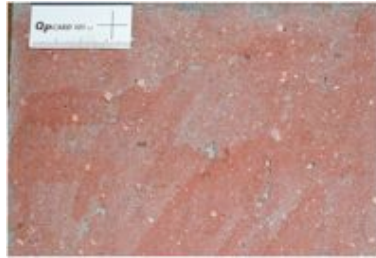


Figure 3.7 – Reconstitution sur enduit de ciment selon le principe de la “vraie” fresque

3.3.1.1 Colorimétrie

La figure 3.8 représente les coordonnées chromatiques de 10 points de mesure de la reconstitution, ainsi que les coordonnées moyennes de l’enduit de ciment brut relevées en 10 points de mesure.

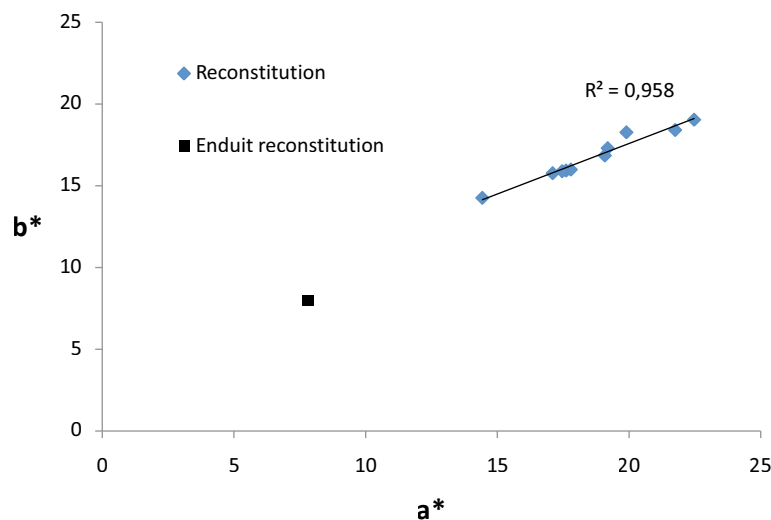


Figure 3.8 – Coordonnées chromatiques de la reconstitution de fresque sur ciment

Les coordonnées de la reconstitution sont alignées dans le plan a^*, b^* , avec un très bon coefficient de corrélation. Ceci n’est pas étonnant : comme dans le cas de St Hippolyte, chaque point est le barycentre de deux couleurs pures, celle de l’enduit et celle du pigment rouge.

L’intérêt des relevés colorimétriques dans le cas des reconstitutions est qu’ils permettent d’évaluer la durabilité de la couleur. Après une première série de mesures, les plaques sont

nettoyées à l'eau et à l'éponge douce, puis séchées à l'air libre afin d'effectuer une seconde série de mesure. L'écart de couleur ΔE entre les coordonnées colorimétriques avant et après lavage renseigne qualitativement sur la résistance de la couche picturale. À titre indicatif, l'œil humain est sensible à des écarts de couleur de l'ordre de 2. Cette procédure de nettoyage et de mesure d'écarts de couleur sera utilisée et présentée plus en détails dans la suite de ce travail.

Sur le panneau réalisé selon la technique de la “vraie” fresque, on mesure $\Delta E = 1,5$. On peut donc considérer que le nettoyage n'a pas du tout altéré la couche picturale.

3.3.1.2 Microstructure

En microscopie optique, les prélèvements issus de la reconstitution ressemblent beaucoup à ceux de St Hippolyte. Observés au MEB, ils ressemblent davantage à ceux de Fourqueux (figure 3.9, à comparer à la figure 2.38).

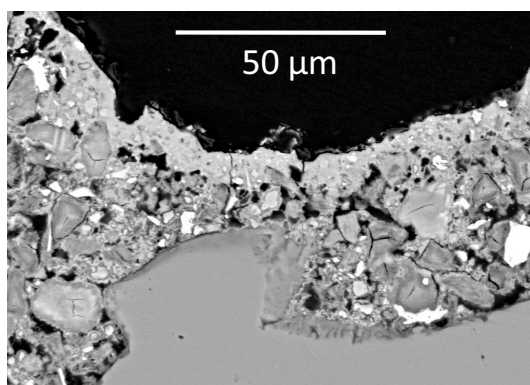


Figure 3.9 – *Section polie de la reconstitution sur ciment observée au MEB en électrons rétrodiffusés*

Les pigments sont dispersés dans une fine couche sous la surface, plus dense que le reste de l'enduit. Aucune trace de gypse n'est visible dans la couche picturale, ce qui confirme définitivement que le gypse de St Hippolyte a été ajouté volontairement par l'artiste.

Le mécanisme de formation de la couche picturale semble être exactement le même que dans le cas de la chaux : pénétration des pigments dans la surface de l'enduit, formation d'une couche d'eau chargée en surface qui forme une “peau” plus dense que le reste en s'évaporant.

3.3.2 L'emploi de gypse

Une reconstitution identique a été réalisée, mais cette fois en appliquant les pigments à l'aide d'un liant à l'eau de plâtre. Les résultats sont identiques à l'essai précédent : aspect de surface proche de celui de la fresque d'origine, coordonnées colorimétriques identiques, résistance au lavage excellente ($\Delta E = 0,7$). La seule différence est que, cette fois, la couche picturale contient des lamelles de gypse similaires à celles observées sur St Hippolyte (figure 3.10, à comparer à la figure 2.44).

Par conséquent, il est raisonnable de conclure que le gypse de St Hippolyte provient du liant utilisé par Marret. La question demeure quant à la raison de l'utilisation de ce liant. La

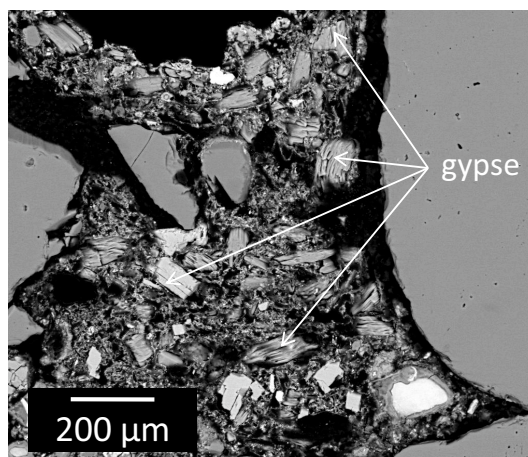


Figure 3.10 – *Section polie de la reconstitution sur ciment avec liant à l'eau de plâtre observée au MEB en électrons rétrodiffusés*

reconstitution précédente montre que la présence de gypse n'est pas nécessaire à la réalisation de la fresque. Une démarche esthétique de l'artiste est par ailleurs difficilement justifiable, la présence de gypse n'altérant ni les coordonnées colorimétriques ni l'aspect général de la surface.

Il faut noter par ailleurs que les couches picturales reconstituées avec du gypse ont des épaisseurs de l'ordre de la centaine de micromètres, sans qu'un geste particulier ait été nécessaire pour déposer les pigments. Il semble donc que les épaisseurs réduites de couches picturales sur St Hippolyte sont dues à un choix délibéré de l'artiste plutôt qu'à une limitation technique.

3.3.3 Le lissage

Sur les enduits de ciment grossier, le lissage après application des pigments n'a aucun effet sur la texture du surface : celle-ci est toujours aussi rugueuse et granuleuse (figure 3.11). Ceci peut être dû à une trop forte rugosité de départ, l'outil ayant du mal à repousser vers le cœur les charges les plus importantes, mais également à la rhéologie de l'enduit : lorsqu'il est au repos, le mortier de ciment voit sa contrainte seuil apparente augmenter considérablement, et le cisaillement de la surface nécessite alors une énergie importante.

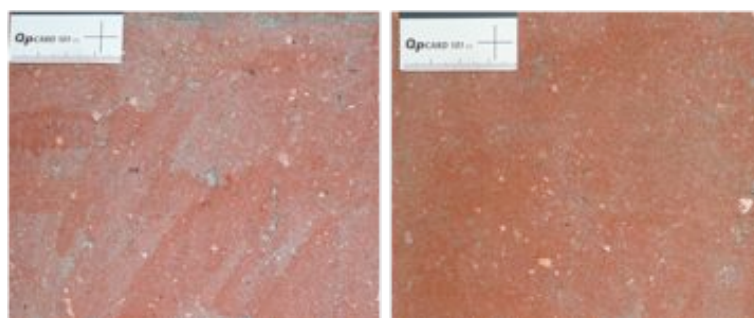


Figure 3.11 – *Reconstitutions sur enduit de ciment, à gauche sans lissage et à droite avec lissage*

En revanche, le lissage semble avoir eu une action sur la pénétration des pigments, qui

sont dispersés sur une centaine de micromètres d'épaisseur contre quelques micromètres pour le même échantillon sans lissage (figure 3.12).

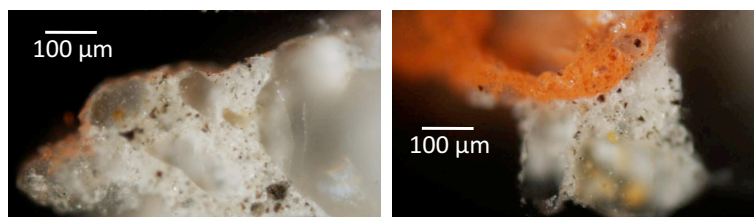


Figure 3.12 – *Sections polies de reconstitutions sur ciment, à gauche sans lissage et à droite avec lissage, observés en microscopie optique*

L'action de la spatule sur la couche surnageante d'humidité a sans doute pour effet de mettre en mouvement l'eau capillaire et de permettre aux pigments de s'enfoncer plus profondément dans l'enduit. Ce mécanisme expliquerait pourquoi les fresques de Lero, systématiquement lissées, ont des couches picturales plus épaisses que les autres. La quantité de pigments introduite est sans doute du même ordre, mais les particules sont réparties sur une plus grande épaisseur sous l'action du lissage.

Avec les enduits de ciment fin, il est possible d'obtenir un aspect de surface très lisse (figure 3.13). La brillance des enduits de chaux par contre n'est pas atteinte : on rappelle que les $C-S-H$ ont une structure fibreuses quasi-amorphe. Contrairement à l'hydroxyde de calcium et à la calcite dont la cristallisation peut être orientée sous forme de plaquettes capables de réfléchir la lumière spéculairement, le gel de $C-S-H$ va la réfléchir de façon diffuse.

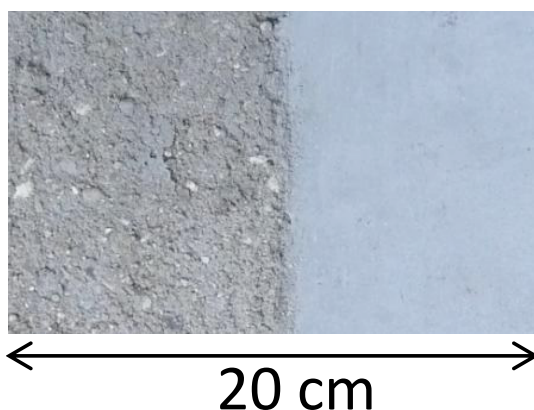


Figure 3.13 – *Comparaison entre l'enduit de ciment grossier et l'enduit de ciment fin*

Les enduits de ciment sont très sensibles à la quantité d'eau qu'ils contiennent. Au bout d'un moment, le lissage provoque des remontées excessives d'humidité, qui entraînent des micro-fissurations lors du séchage.

Il semblerait donc que, conformément aux rares sources écrites sur le sujet, la fresque sur ciment ne soit pas compatible avec un lissage soigné de la surface, qui aboutirait aux textures parfaites de la technique romaine. Les zones très lisses observées à St Hippolyte correspondent sans doute à des rajouts d'enduit fin par-dessus l'enduit grossier.

3.4 Synthèse

L'analyse d'œuvres existantes avait donné des informations factuelles sur la constitution des différentes fresques. Les reconstitutions permettent d'expliquer, parmi les différences observées, celles qui relèvent d'un impératif technique et celle qui relèvent d'un choix de l'artiste. Les conclusions à ce sujet sont synthétisées dans le tableau 3.2 pour la chaux et dans le tableau 3.3 pour le ciment.

Différences relevées	Origine	Objectif
Composition de l'enduit	Technologies à disposition	
Charges	Matériaux à disposition	
Texture de surface	Choix esthétique	
Structure des couches	Conséquence de la technique	
Emploi d'un liant (gypse, chaux)	Choix esthétique	Réhausser les couleurs
	Impératif technique	Garantir l'adhésion

Tab. 3.2 – *Origine des différences observées sur les fresques sur chaux*

Caractéristique	Origine	Raison
Enduit de ciment	Choix esthétique	Teinte du ciment
	Impératif technique	Solidité des enduits
Charges colorées	Choix esthétique	
Rugosité de l'enduit	Impératif technique	Lissage impossible
Liant au plâtre	Choix de l'artiste	Inconnue
Palette restreinte	Impératif technique	Pigments complexes instables

Tab. 3.3 – *Origine des caractéristiques de la fresque sur ciment de St Hippolyte*

4 Les techniques de la fresque et leurs mécanismes d'action

Cette dernière partie a pour vocation de synthétiser et de schématiser les mécanismes de formation de la fresque évoqués dans cette étude, qui nous seront utiles dans la suite de ce travail.

La figure 4.1 regroupe les différents symboles utilisés dans les schémas.

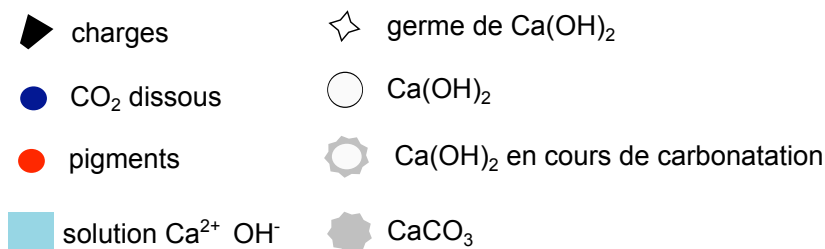


Figure 4.1 – Légende des représentations schématiques de la partie 4

4.1 Mécanismes de formation de la “vraie” fresque

La technique de fresque la plus simple, sur un enduit de chaux, avec de l'eau en guise de liant et aucun traitement particulier de l'enduit, peut se décomposer selon les étapes suivantes.

- Étape 1 : L'*intonaco* est appliqué sur le support (figure 4.2). Les charges et les grains de Ca(OH)_2 se répartissent dans l'enduit, avec une granulométrie de plus en plus fine à mesure qu'elles sont proches de la surface. Une fine couche d'eau chargée en ions surnage en surface.

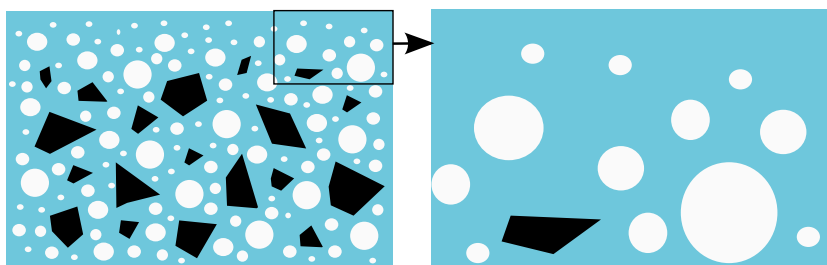


Figure 4.2 – Représentation schématique de l'*intonaco* après son application

- Étape 2 : Deux mécanismes se produisent simultanément au niveau de la surface (figure 4.3). Le CO_2 atmosphérique se dissout dans l'eau capillaire de l'enduit et provoque un début de carbonatation des grains de Ca(OH)_2 . En parallèle, le séchage de l'enduit entraîne la sursaturation de l'eau capillaire et la germination de Ca(OH)_2 . Étant donné la faible solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau, le mécanisme de précipitation de l'hydroxyde de calcium prédomine par rapport à la carbonatation. Progressivement, l'enduit devient de plus en plus solide au toucher.

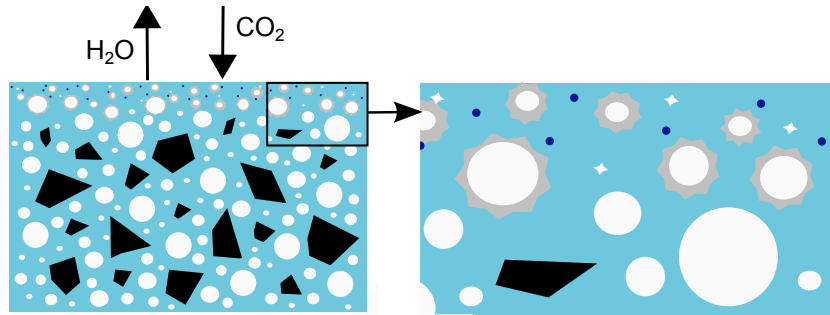


Figure 4.3 – Représentation schématique de l'intonaco avant application des pigments : germination de Ca(OH)_2 et début de carbonatation (étape 2)

- Étape 3 : L'artiste fait glisser son pinceau à la surface de l'enduit (figure 4.4), qui pénètre dans la couche d'eau surnageante. Trois mécanismes se mettent en place. D'abord, l'eau du liant et l'eau surnageante se mélangent instantanément, induisant une diffusion des pigments du pinceau vers l'enduit. Ensuite, le cisaillement exercé par le pinceau sur les grains de l'enduit contribue à arracher les pigments et à les déposer en surface. Cette étape s'accompagne souvent d'une orientation des pigments dans le cas de particules allongées comme la goethite [Del 87b]. Enfin, sous l'effet de la pression exercée par le pinceau, des mouvements d'eau s'installent au sein du réseau capillaire, qui permettent aux pigments de pénétrer dans la structure en cours de formation. Si l'enduit est déjà trop pris, ou si les pigments sont trop gros, leur progression dans le réseau est bloquée. À l'inverse, si l'enduit n'a pas assez fait prise, les pigments restent dilués dans une épaisse couche d'eau surnageante et ne pénètrent pas dans l'enduit.

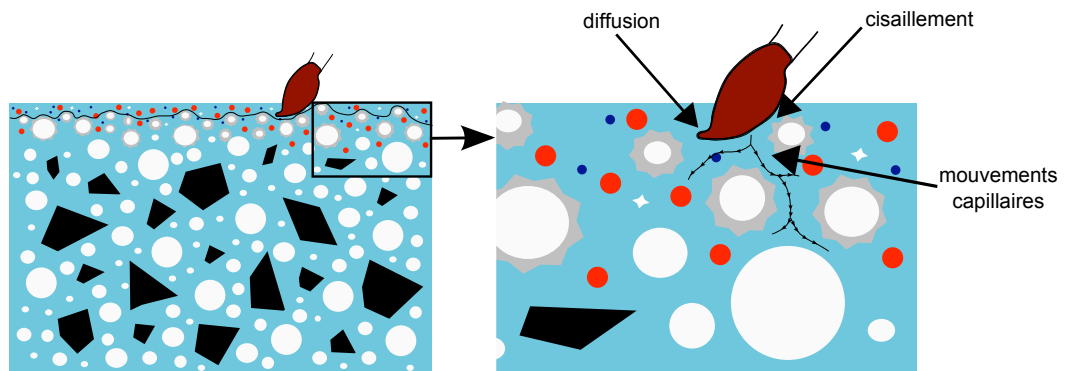


Figure 4.4 – Représentation schématique de l'application des pigments à la surface de l'enduit (étape 3)

- Étape 4 : Le séchage et la carbonatation de l'enduit se poursuivent en parallèle (figure 4.5).

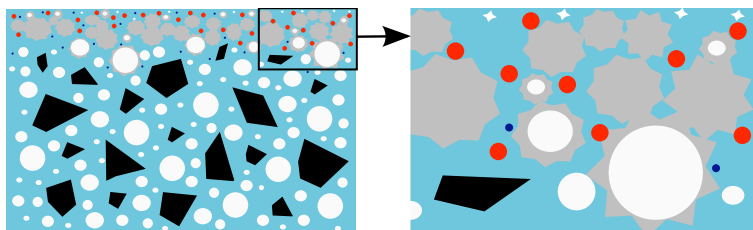


Figure 4.5 – Représentation schématique du séchage et de la carbonatation de l'enduit (début de l'étape 4)

Au bout d'un certain temps, la couche superficielle de l'enduit est complètement carbonatée et les pigments sont définitivement piégés dans le réseau capillaire (figure 4.6). Le front de carbonatation continue de progresser vers le cœur de l'enduit, de plus en plus lentement à mesure que la profondeur atteinte est importante.

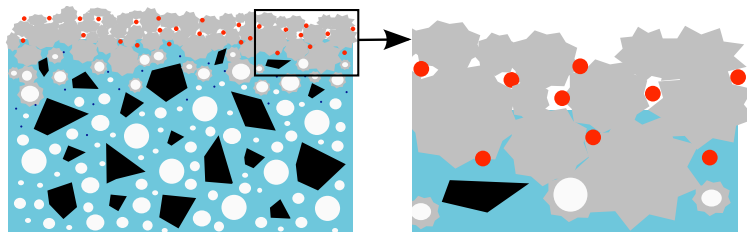


Figure 4.6 – Représentation schématique de l'enduit après carbonatation complète de la surface (fin de l'étape 4)

4.2 Conséquences du lissage

Que ce soit avant ou après l'application des pigments, la première phase de lissage a essentiellement pour conséquence de repousser les charges les plus grosses vers le cœur de l'enduit et de faire surnager une couche d'eau chargée d'ions en surface (figure 4.7).

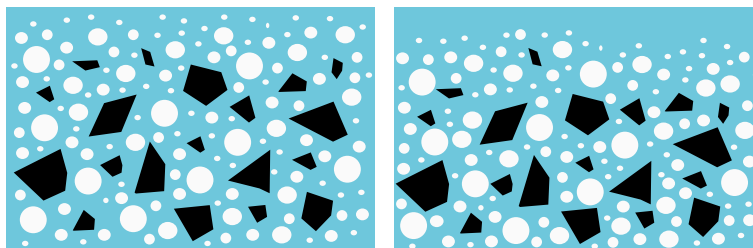


Figure 4.7 – Représentation schématique de l'action du lissage sur l'enduit

En séchant, cette couche d'eau se charge en germes de $Ca(OH)_2$ (figure 4.8). Si l'enduit est laissé en l'état, ces germes finissent par croître de façon aléatoire et par former un fin précipité en surface de l'enduit, qui va rapidement se carbonater (figure 4.9).

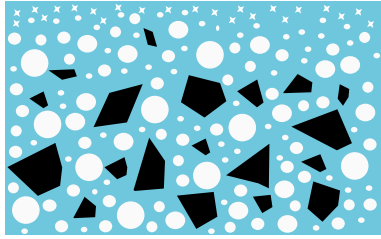


Figure 4.8 – Représentation schématique de la germination de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ lors du séchage de l'eau surnageante

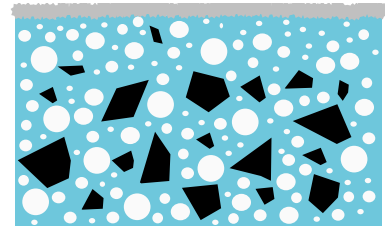


Figure 4.9 – Représentation schématique de la couche superficielle de calcite induite par le lissage

En revanche, si la procédure de lissage est poursuivie, les passages successifs de l'outil ont pour conséquence d'orienter les cristaux de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en formation (figure 4.10).

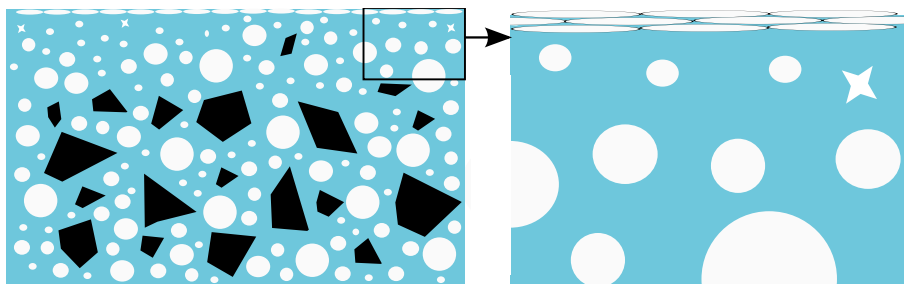


Figure 4.10 – Représentation schématique de l'orientation des germes de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sous l'action du lissage répété

Correctement orientés, les micro-cristaux sont alors capables de s'assembler pour former de fines plaquettes donnant à l'œil l'illusion d'une structure monocristalline bien organisée. C'est sur ce même principe, par exemple, que se développe la nacre, avec un assemblage polycristallin de CaCO_3 extrêmement orienté [Col 03].

Plus tard, la calcite qui croît sur les plaquettes de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en respecte la structure et l'orientation, et l'aspect de surface n'est pas modifié.

4.3 Utilisation d'un liant

L'utilisation d'un liant devient nécessaire lorsque l'enduit est déjà trop pris ou lorsque les pigments sont trop gros. Le principe d'utilisation d'un liant minéral est le suivant : puisque les pigments ne peuvent pas pénétrer dans l'enduit, c'est l'enduit qui va croître par-dessus les pigments. Le succès de la méthode repose sur la capacité du liant à créer des liaisons avec l'enduit. Dans le cas d'un liant à base de chaux, l'adhésion va se faire grâce à la formation de cristaux de calcite à l'interface entre la couche picturale et l'enduit en cours de prise. Lorsque la carbonatation a lieu, la transformation de l'hydroxyde de calcium en calcite provoque des phénomènes de séchage rapide et de retrait, qui resserrent les mailles du réseau et provoquent la fusion des cristaux de calcite [Ber 05].

En théorie, le résultat final devrait être le même que pour la technique de la vraie fresque. En pratique, selon le niveau de prise de l'enduit au moment où les pigments sont appliqués,

une interface très nette demeure entre l'enduit et la couche picturale, qui représente une zone sensible pour la durabilité de la fresque.

4.4 Cas du ciment

Les mécanismes de la fresque sur ciment sont les mêmes que ceux de la fresque sur chaux. Le dépôt des pigments sur la surface se fait de la même façon que sur chaux, par diffusion dans la couche d'eau surnageante et par cisaillement du pinceau sur les grains de ciment. Par contre, le ciment ayant tendance à flocculer, il est probable que les pigments ne puissent pas pénétrer au sein de la capillarité comme dans le cas de la chaux, gênés par les amas de particules.

La seule différence majeure est que le lissage n'est pas possible, d'une part parce que l'enduit est trop sensible aux variations de quantité d'eau et d'autre part parce que la contrainte seuil de l'enduit au repos est trop élevée pour cisailer facilement la surface.

Conclusion

Cette étude de la technique de la fresque est riche d'enseignements à plusieurs égards.

D'abord, de manière générale, elle présente un intérêt potentiel pour les professionnels de la conservation-restauration, à qui elle offre de nouvelles données sur l'histoire des techniques et des matériaux de la peinture murale.

Ensuite, cette étude permet de clarifier les mécanismes fondamentaux de la formation d'une fresque. Les mécanismes proposés sont pour l'instant qualitatifs : des analyses supplémentaires seraient nécessaires pour élucider un certain nombre de questions (cinétique de séchage et de carbonatation, contraintes exercées par le pinceau ou la taloche sur l'enduit, conséquence du lissage sur la texture cristallographique des couches superficielles, etc.).

Finalement, cette étude atteint son objectif principal : obtenir des données utiles pour aborder la problématique de la thèse, à savoir le transfert de pigments en surface du béton frais via l'agent de décoffrage.

Il ressort des résultats que l'adhésion des pigments à un enduit peut-être de plusieurs natures :

- Les pigments sont dispersés dans une couche organique, qui forme des liaisons plus ou moins durables avec l'enduit. Ce mode d'adhésion est incompatible avec une application sur enduit frais et ne peut donc être considéré pour le béton.
- Les pigments sont dispersés dans une couche minérale, qui, en faisant prise, établit des liaisons avec l'enduit. Dans le cas du béton, ce mode d'adhésion revient à l'utilisation d'un durcisseur minéral, qui devrait alors être appliqué sur les parois du coffrage. Il est probable qu'en terme de facilité de décoffrage et état de surface final, cette solution ne soit pas satisfaisante.
- Les pigments font partie intégrante des premières couches de l'enduit. Ce mode d'adhésion, le plus durable, peut être combiné facilement dans le cas de la fresque avec un état de surface lisse et régulier, qui peut être souhaitable dans le cas d'une application esthétique. C'est cette dernière solution qui paraît la plus séduisante pour la coloration des bétons. Son application réussie à des enduits de ciment en démontre la faisabilité.

Dans le cas de la fresque, trois mécanismes régissent la pénétration des pigments dans l'enduit : diffusion des pigments du liant vers l'eau surnageante, cisaillement du pinceau sur les grains et mouvements de l'eau capillaire sous la pression du pinceau.

Transférer ces mécanismes au cas du béton nécessite d'une part de choisir un agent décoffrant compatible avec l'eau capillaire, mais capable néanmoins d'assurer le décoffrage, et d'autre part de reproduire le comportement mécanique de l'interface enduit-pinceau en remplaçant ce dernier par une paroi fixe, le coffrage.

En terme de matériaux, outre le choix de l'agent décoffrant qui paraît décisif, il y a peu de contraintes. Les pigments doivent être stables dans un mortier de ciment, et de granulométrie limitée pour faciliter leur incorporation.

Enfin, en terme de caractérisation, les analyses colorimétriques sur les fresques révèlent le fort potentiel de cette technique, en particulier pour évaluer la durabilité de la couleur.

TROISIÈME PARTIE

INFLUENCE DES CONDITIONS DE COFFRAGE SUR LA COLORATION ET L'ÉTAT DE SURFACE DE PLAQUES DE MORTIERS

Introduction	99
1 Choix et caractérisation des matériaux utilisés	100
2 Mode opératoire	119
3 Protocole de caractérisation des plaques de mortier	123
4 Caractérisation des surfaces de référence	127
5 Caractérisation des plaques de mortier colorées	135
6 Évaluation de l'ancrage des pigments par colorimétrie	179
7 Synthèse des résultats et conclusion	192

Introduction

Cette troisième partie a pour but d'évaluer l'influence de différents paramètres sur le transfert et l'ancrage des pigments, ainsi que sur les propriétés de surface du béton.

La liste des leviers potentiels est longue : il ne serait ni réaliste ni judicieux de tous les tester. Les résultats de l'étude de la fresque permettent de restreindre le champ d'investigation. Trois critères prédominent dans la réalisation d'une fresque durable : la nature du liant utilisé, la mécanique de l'interface pinceau/enduit et les propriétés des pigments.

Ces trois critères peuvent être transférés au procédé de coffrage de manière plus ou moins évidente : le liant devient l'agent de décoffrage, les pigments restent les pigments. Dans le cas de la fresque, la mécanique de l'interface est dictée par le niveau de prise de l'enduit et par les mouvements du pinceau à sa surface. Dans le cas du béton, la mécanique de l'interface est dictée par la rhéologie du mortier frais, la forme et la nature du moule et les conditions de coulage (direction, vitesse, etc.).

Par analogie avec la fresque, ce sont donc ces paramètres qui ont été retenus :

- La nature de l'agent décoffrant. Ce critère, qui semble être de premier ordre, constitue le cœur de l'étude. C'est en effet l'agent décoffrant qui gouverne les mécanismes de mélange des différents constituants.
- La formulation du béton, la nature des coffrages et le mode de coulage.
- La nature des pigments et leur proportion dans l'agent de décoffrage.

Les deux premiers chapitres de cette partie sont dédiés à la présentation des matériaux choisis pour l'étude (III.1) et à la description des différents modes de coulage (III.2).

Une fois les bétons décoffrés, leurs différentes propriétés doivent être correctement caractérisées : niveau de transfert des pigments, durabilité de leur ancrage, état de surface du béton, etc.

Le protocole de caractérisation est présenté dans le chapitre III.3, et les résultats obtenus dans les 3 chapitres suivants : propriétés des surfaces de référence (III.4), propriétés des surfaces colorées (III.5) et durabilité de l'ancrage des pigments (III.6). Finalement, le chapitre III.7 propose une synthèse de l'influence des différents paramètres sur les propriétés finales des bétons.

1 Choix et caractérisation des matériaux utilisés

1.1 Le mortier

1.1.1 Choix de la formulation

Comme exposé dans la partie I, il existe une large gamme de composition des ciments et des bétons. Tous les types de formulation ne pouvant pas être testés, il a fallu choisir sur quel béton allait porter l'étude.

C'est un béton à ultra-haute performance (BUHP) blanc qui a finalement été retenu. Ce choix a principalement été dicté par le fait que les propriétés de surface du béton sélectionné - faible rugosité, faible porosité, bonne cohésion de la pâte de ciment, couleur blanche - facilitent la caractérisation des échantillons. Les pigments transférés sont facilement visibles sur la surface blanche des plaques, et l'interprétation des observations et des analyses, en particulier des analyses par faisceau d'ions, est facilitée par la structure relativement simple de la surface.

Les BUHP ne contiennent pas de gros granulats comme les bétons standards, mais des fibres métalliques ou organiques. La présence et le comportement de ces fibres n'a pas de conséquence sur les propriétés de surface. Elles ont donc été supprimées de la formulation pour les essais en laboratoire. La formulation finale utilisée ne contenant que du sable et des fillers en guise de granulats, elle sera désignée dans toute la suite de ce travail par le terme mortier plutôt que par le terme béton.

La composition chimique d'un BUHP étant particulièrement complexe, notamment à cause de la présence de superplastifiants dont la nature est confidentielle, l'interprétation des interactions entre l'agent décoffrant et le béton peut s'avérer délicate. Il a donc été nécessaire de tester également une formulation simplifiée, composée d'un simple mélange eau et ciment, pour conclure avec certitude sur le rôle – ou l'absence de rôle – des adjuvants dans le transfert des pigments.

1.1.2 Composition et mise en œuvre

Le mortier et le coulis sont fabriqués à partir des matières premières suivantes :

- Un ciment Portland blanc de classe CEM I 52.5, provenant de l'usine du Teil. CEM I signifie que le ciment est constitué à 95% de clinker. 52.5 est la classe de résistance : cela signifie qu'un mortier fabriqué avec ce ciment acquiert au bout de 28 jours une résistance en compression supérieure à 52,5 MPa.
- Un filler calcaire (particules sphériques de $CaCO_3$)
- Des fumées de silice (particules sphériques de silice amorphe)

- Du sable présentant un D_{50} ¹ de $307 \mu m$
- Des adjuvants type superplastifiant (polycarboxylates de polyoxyalkylene)
- De l'eau du robinet

La distribution particulière du ciment, des additifs minéraux et du sable va de $0,1$ à $600 \mu m$ pour un empilement granulaire optimisé.

Le tableau 1.1 récapitule la composition des deux formulations testées.

Formulation	Ciment	Additifs	Eau	Sable	Adjuvants	E/C
Mortier	31	16,2	7,0	44,4	1,4	0,22
Coulis	71	0	29	0	0	0,4

Tab. 1.1 – Composition en pourcentage massique des deux formulations

Le malaxage se fait dans un pétrin à pale oblique (double rotation de la pale) selon la procédure suivante :

- Les matières premières, stockées dans un local à température contrôlée ($20^{\circ}C \pm 4^{\circ}C$), sont pesées avec une précision de $\pm 0,1g$. L'eau et les adjuvants s'il y en a sont pesés séparément dans des éprouvettes, puis la moitié de l'adjuvant est introduit dans l'éprouvette contenant l'eau.
- La charge (ciment et sable) est d'abord malaxée à sec pendant 7 minutes à une vitesse de 15 tours/minute.
- De $t = 7 \text{ min}$ à $t = 8 \text{ min}$ est introduit le mélange eau et moitié de l'adjuvant à une vitesse de 15 tours/minute.
- Le mélange est malaxé à la même vitesse pendant 30 secondes supplémentaires.
- Le reste de l'adjuvant est introduit entre $t = 8 \text{ min } 30$ et $t = 9 \text{ min}$, toujours à la même vitesse.
- Pour finir, le mélange est malaxé pendant 8 minutes à 50 tours/minute.

Une fois malaxé, le mortier est coffré selon les procédures décrites plus loin en III.2.

1.1.3 Propriétés rhéologiques

Les propriétés rhéologiques du mortier nous ont été directement fournies par Lafarge. La figure 1.1 présente la contrainte σ en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. Le mortier a un comportement newtonien, avec $\sigma = \eta \dot{\gamma}$ et $\eta = 48,4 Pa.s^{-1}$. Aucune contrainte seuil n'est observée, ce qui est attendu pour un mortier de cette composition.

1. 50% des particules (en masse) ont un diamètre inférieur au D_{50}

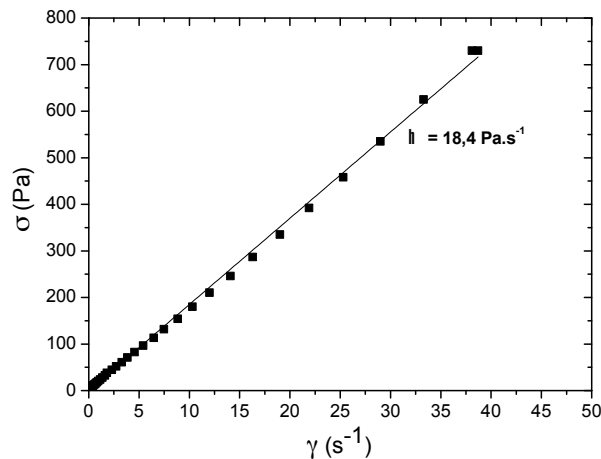


Figure 1.1 – Contrainte en fonction du taux de cisaillement pour le mortier

Afin de comparer qualitativement les propriétés rhéologiques du coulis avec celles du mortier, deux dispositifs courants sur les chantiers et en laboratoire ont été utilisés : le cône d'Abrams et le cône de Marsh.

Le test du cône d'Abrams consiste à remplir de mortier un cône métallique creux de dimensions normalisées et à le soulever, provoquant l'étalement du matériau sur le support sous-jacent (figure 1.2). Après retrait du cône, un béton standard a tendance à s'affaisser sur lui-même : on mesure alors la différence de hauteur entre le cône initial et le béton affaissé. Dans le cas d'un matériau plus fluide comme un béton auto-plaçant, un mortier ou un coulis, la donnée mesurée est l'étalement du matériau, c'est-à-dire la largeur de la flaque qu'il forme sur le support après retrait du cône. L'étalement d'un mortier renseigne qualitativement sur sa contrainte seuil.



Figure 1.2 – Test du cône d'Abrams

Le test du cône de Marsh consiste à remplir de mortier un entonnoir de dimensions normalisées et à mesurer la durée que met le mortier à s'écouler par l'extrémité du cône. Plus le mortier est fluide, plus il va s'écouler rapidement à travers le cône. Sous certaines conditions, le temps d'écoulement peut directement être corrélé à la viscosité et à la contrainte seuil du mortier [Rou 05].



Figure 1.3 – Test du cône de Marsh

Le tableau 1.2 regroupe les valeurs d'étalement et d'écoulement du mortier et du coulis, obtenues par moyenne de trois mesures successives. Le cône d'Abrams utilisé a un diamètre inférieur de 10 *cm*, un diamètre supérieur de 7 *cm* et une hauteur de 5 *cm*. Le cône de Marsh a un diamètre supérieur de 15 *cm*, un diamètre inférieur de 1,5 *cm* et la durée d'écoulement est mesurée sur une hauteur de 19 *cm*.

Formulation	Étalement (cm)	Écoulement (s)
Mortier	>30	4"
Coulis	18,8	7"

Tab. 1.2 – Étalement et écoulement du mortier et du coulis

Le coulis s'étale moins que le mortier, ce qui révèle la présence d'un seuil d'écoulement. De la même façon, le coulis s'écoule plus lentement du cône de Marsh, indiquant une viscosité plus élevée.

Indépendamment de ces valeurs d'étalement et d'écoulement, la donnée intéressante est la répétabilité de la mesure : alors que les valeurs mesurées pour le mortier sont stables dans le temps, celles pour le coulis se dégradent rapidement. Après quelques minutes, le coulis ne s'écoule plus, et les valeurs d'étalement tombent à quelques centimètres, indiquant à la fois une élévation de la viscosité et une élévation de la contrainte seuil.

1.2 Les pigments

Le choix des pigments pour les essais de coloration repose sur plusieurs critères.

Il faut d'abord que leur couleur soit suffisamment intense pour que le niveau de transfert du coffrage vers le béton puisse facilement être évalué à l'œil nu.

Ensuite, les composés du pigments doivent être suffisamment lourds en terme de numéro atomique pour faciliter la caractérisation des échantillons. Les composés de faible numéro atomique ressortent peu par rapport à la matrice de béton lorsqu'ils sont observés en électrons rétro-diffusés. Par ailleurs, nous verrons que les éléments trop proches du calcium sont impossibles à analyser correctement en Rutherford Back-scattering Spectrometry (RBS), la méthode retenue pour évaluer la profondeur de pénétration des pigments (cf. paragraphe

III.3).

Finalement, comme dans le cas de la fresque, les pigments doivent rester chimiquement inertes au contact du mortier, ce qui limite le choix à des pigments minéraux.

Il est délicat de trouver sur le marché des pigments composés d'éléments lourds présentant une couleur intense sans tomber dans le domaine des métaux lourds potentiellement dangereux pour la santé (oxydes de plomb, etc.). Une gamme de pigments métalliques jaunes - orange constitués d'oxydes "moyennement" lourds a été brevetée récemment par la société *Rockwood Pigments* [Lan 06]. Ces pigments, qui obéissent parfaitement aux critères définis plus haut, ont été utilisés dans la plupart des essais.

Afin d'évaluer l'importance de la nature du pigment dans les mécanismes de transfert, un second type de pigment a été testé, dont les propriétés sont différentes de celles du pigment orange : granulométrie plus fine, réactivité de surface différente. Il s'agit d'un oxyde de fer Fe_2O_3 de la gamme Bayferrox de la société *Lanxess*.

Dans la suite de ce travail, ces deux pigments seront désignés par leurs couleurs respectives : "pigment rouge" désignera l'oxyde de fer et "pigment orange" le produit de la société Rockwood.

1.2.1 Aspect morphologique

Les figures 1.4 et 1.5 montrent respectivement le pigment orange et le pigment rouge observés à la loupe binoculaire.

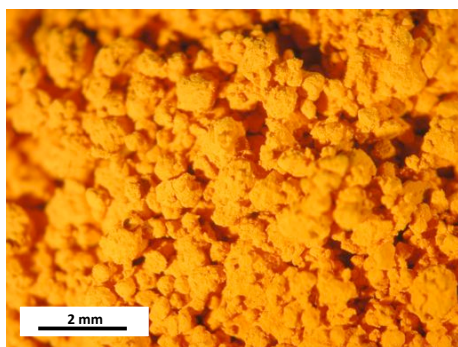


Figure 1.4 – *Le pigment orange*

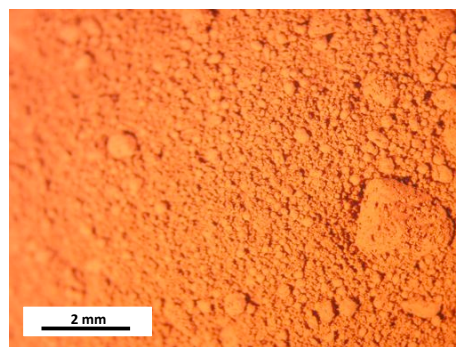


Figure 1.5 – *Le pigment rouge*

Le pigment orange est constitué de grains plus épais et plus grossiers que le pigment rouge, dont les grains très fins ont tendance à s'agglomérer en amas.

Cette morphologie est confirmée par des observations MEB (figures 1.6 et 1.7), qui montrent que le pigment orange est constitué de grains micrométriques aux formes irrégulières, alors que le pigment rouge s'organise en amas de petits grains sphériques de diamètre nanométrique.

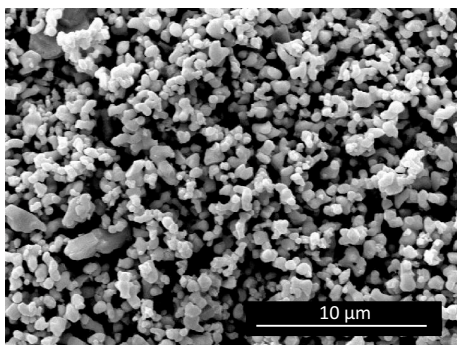


Figure 1.6 – Le pigment orange observé au MEB en électrons secondaires

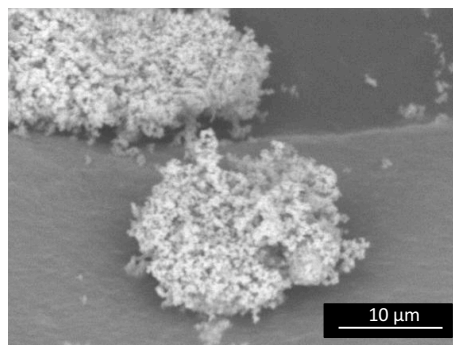


Figure 1.7 – Le pigment rouge observé au MEB en électrons secondaires

1.2.2 Granulométrie

Les pigments ont été soumis à des mesures par granulométrie laser (cf. annexe B.6) dont les résultats sont présentés sur le graphique 1.8.

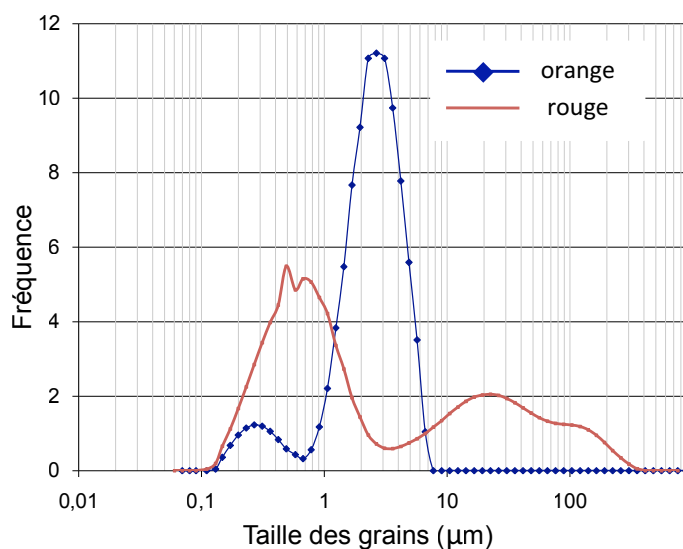
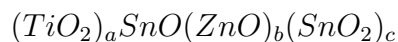


Figure 1.8 – Granulométrie des deux pigments

Le pigment orange est principalement constitué de grains micrométriques, avec quelques grains minoritaires de diamètre de quelques centaines de nanomètres. La granulométrie du pigment rouge est moins lisible, la courbe présentant plusieurs gros pics mal résolus. Ceci est probablement dû à des effets d'agglomération des grains dans l'éthanol utilisé pour les mesures.

1.2.3 Composition

La composition exacte du pigment orange est maintenue confidentielle par son fabricant. La fiche de données techniques du produit décrit un mélange rutile – étain – zinc avec éventuellement des traces de sulfate de baryum $BaSO_4$. Le brevet quant à lui fait état de la formule suivante :



Le pigment a été soumis à des analyses élémentaires par analyse dispersive en énergie (EDS), Particle-Induced X-Ray Emission (PIXE) et spectrométrie de photoélectrons de rayons X (XPS). Le principe de la méthode PIXE sera détaillé plus loin dans cette partie (cf. III.3.3). Pour le détail des analyses XPS, on se référera à l'annexe B.7.

Les éléments titane, zinc, étain et oxygène ont logiquement été trouvés lors des analyses élémentaires, que ce soit en EDS, en PIXE ou en XPS. Le sulfate de baryum a également été détecté en PIXE, mais en-dessous du seuil de quantification du logiciel de traitement des données.

La méthode PIXE, qui mesure la composition du pigment dans le volume, fournit les ratios suivants pour les concentrations massiques :

$$\%Sn \approx \%Zn \approx \frac{1}{4}\%Ti$$

Les analyses XPS, qui donnent la composition d'extrême surface du pigment, fournissent un résultat différent (tableau 1.3), avec un enrichissement en étain de la surface par rapport au volume.

	PIXE	XPS
<i>O</i>	82,27	60,35
<i>Sn</i>	1,31	16,31
<i>Zn</i>	2,97	5,07
<i>Ti</i>	13,43	18,27

Tab. 1.3 – Composition du pigment orange en % atomique mesurée en PIXE et en RBS

Les spectres XPS des éléments *Zn 2p* et *Ti 2p* sont caractéristiques des formes oxydées ZnO et TiO_2 . Le spectre de l'étain *Sn 3d* est un peu plus complexe, avec un pic principal à 485,5 eV correspondant à l'étain oxydé SnO_2 , et un pic secondaire à 484,5 eV correspondant probablement à l'étain métallique *Sn* (figure 1.9). Un dernier pic non identifié est visible à 488,9 eV.

Les analyses XPS confirment par ailleurs qu'aucun produit organique n'intervient dans la formulation du pigment, comme explicité dans le brevet du fournisseur [Lan 06] : seule une très faible quantité de carbone de pollution est visible sur les spectres (<1% en composition atomique).

Des tentatives d'analyse par Diffraction de Rayons X (cf. annexe B.4) n'ont pas donné de résultats concluants, la structure du pigment étant trop complexe : les diffractogrammes présentent de nombreux pics qu'il est difficile d'identifier avec certitude.

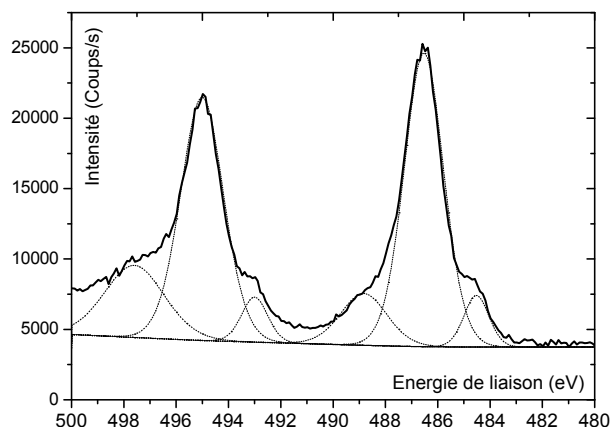


Figure 1.9 – Décomposition du doublet de l'étain Sn 3d

En résumé, le pigment orange est constitué d'un mélange d'oxydes de zinc, titane et étain, avec un enrichissement de la surface en étain par rapport au volume, la présence probable d'étain métallique à l'extrême surface, et ne contient pas de produits organiques.

Le pigment rouge quant à lui présente une composition plus simple : la fiche de données du fournisseur décrit de l'hématite α – Fe_2O_3 , donnée confirmée par les analyses DRX, EDS et XPS. Par ailleurs, le spectre XPS de l'oxygène 1s présente un élargissement vers les hautes énergies de liaison en plus du pic caractéristique de Fe_2O_3 à 530 eV, qui traduit la présence de groupements $-OH$ adsorbés en surface du pigment.

1.2.4 Couleur

Les propriétés colorimétriques des pigments ont été mesurées à l'aide d'un gonio-spectrophot-colorimètre dont le principe est présenté dans l'annexe C.3.2.

Le tableau 1.4 fournit les coordonnées colorimétriques calculées dans l'espace CIELab ainsi que la teinte et la saturation des deux pigments.

	L^*	a^*	b^*	Teinte h	Saturation C^*
Pigment orange	80,4	25,3	66	69,0	70,7
Pigment rouge	46,5	40,3	42,7	46,7	58,7

Tab. 1.4 – Coordonnées $L^*a^*b^*$, teinte et saturation des pigments

Le pigment rouge, finement broyé, a tendance à tirer vers des teintes orangées, un rouge pur ayant une teinte $h = 0$. Le pigment orange peut être considéré comme “lumineux”, avec une clarté et une saturation élevée. Le pigment rouge doit plutôt être qualifié de “moyen”, avec une clarté et une saturation moyenne – ces termes étant définis par la norme AFNOR X 08-010.

1.3 Les agents décoffrants

1.3.1 Les solutions non pigmentées

1.3.1.1 Produits utilisés

Trois types d'agents décoffrants ont été retenus pour l'étude :

- De l'eau déminéralisée, pour reprendre le principe de la fresque.
- Une huile végétale, produit de décoffrage courant.
- Des tensioactifs non-ioniques, avec des alcools gras éthoxylés d'une part et une amine grasse éthoxylée d'autre part. Ces produits, qui ne sont pas normalement utilisés comme agents de décoffrage, ont été choisis pour leurs propriétés hydrophiles et hydrophobes combinées, l'idée étant de conserver un côté gras pour garantir le décoffrage, tout en ajoutant un côté hydrophile pour faciliter la compatibilisation des pigments et de la pâte de ciment. Ces familles de tensioactifs, qui interviennent couramment dans les formulations d'émulsion de décoffrage, présentent l'avantage d'être neutres et stables en milieu basique.

D'autres types d'agents décoffrants ont été testés pendant la thèse (émulsions, huile minérale, tensioactifs ioniques, superplastifiants ...) mais on se limite dans ce document aux résultats les plus significatifs.

Le tableau 1.5 dresse la liste détaillée des différents produits testés et de la notation qui les désignera dans la suite de ce travail. Pour les alcools gras figure aussi le HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance), paramètre qui caractérise leur degré d'hydrophilie. Plus le HLB est élevé, plus le tensioactif est hydrophile [Gri 49]. Les HLB ont été mesurés en utilisant la formule suivante :

$$HLB = \frac{M_h}{M} \times 20$$

où M_h est la masse moléculaire de la chaîne hydrophile et M la masse moléculaire de la molécule complète.

La composition de l'huile fournie dans le tableau 1.5 est celle proposée par Libessart dans ses travaux de thèse pour reconstituer la formulation [Lib 06]. La proportion des différents constituants n'est pas précisée.

Famille	Molécule	HLB	Notation
Eau déminéralisée	H_2O	-	Eau
Huile végétale	Base : Tétraoléate de pentaéarithritol Solvant : Terpinéol Acidiant : Acide oléique	-	H
Tensioactifs non ioniques	$R_1 - (O - CH_2 - CH_2)_3 - OH$	8,0	A
	$R_1 - (O - CH_2 - CH_2)_5 - OH$	10,5	B
	$R_1 - (O - CH_2 - CH_2)_{10} - OH$	13,8	C
	$R_2 - (O - CH_2 - CH_2)_5 - OH$	9,9	D
	$R_3 - N - O - CH_2 - CH_2 - OH$ $O - CH_2 - CH_2 - OH$	-	E

Tab. 1.5 – Présentation des différents produits utilisés dans les solutions décoffrantes.

R_1 est une chaîne hydrocarbonée linéaire comprenant en moyenne 13 atomes de carbone.

R_2 est une chaîne hydrocarbonée aliphatique comprenant entre 16 et 18 atomes de carbone.

R_3 est une chaîne hydrocarbonée linéaire comprenant en moyenne 12 atomes de carbone.

1.3.1.2 Propriétés des solutions

Les différents produits listés dans le tableau 1.5 sont utilisés soit purs, soit dilués dans de l'eau. Dans la suite de ce travail, on adoptera la notation X_y pour désigner les différents mélanges, où X est le nom du produit et y sa proportion en masse dans la solution. Par exemple, A_{10} désigne une solution composée de 10% en masse de tensioactif A et 90% d'eau.

L'eau et l'huile ont été utilisées pures exclusivement. Le tensioactif B a été utilisé pur ou dilué à différentes concentrations : 1, 5, 20, 50 et 90% dans l'eau. Finalement, les autres tensioactifs ont tous été utilisés dilués à 10% dans l'eau.

Les tableaux 1.6 et 1.7 regroupent les propriétés des solutions obtenues : aspect du mélange, viscosités dynamiques, tensions de surface et pH. Les viscosités indiquées proviennent des données fournisseurs et sont approximatives. Les tensions de surface ont été mesurées par la méthode de la lame de Wilhelmy (cf. annexe B.8). La valeur présentée ici est la moyenne de trois mesures successives, les écart-types étant toujours inférieurs à 0,1. Le pH a été mesuré à l'aide de bandelettes de papier pH.

Produit	Aspect	η (mPa.s)	γ_l (mN/m)	pH
Eau	Liquide transparent	1	70	7
H	Liquide jaune translucide	45	32,8	4
A_{10}	Liquide transparent déphasé	20	28,8	7
B_{10}	Liquide blanc	50	28,9	4,5
C_{10}	Liquide transparent	20	29,4	4
D_{10}	Liquide blanc	40	34,6	4
E_{10}	Liquide transparent	20	37,7	9

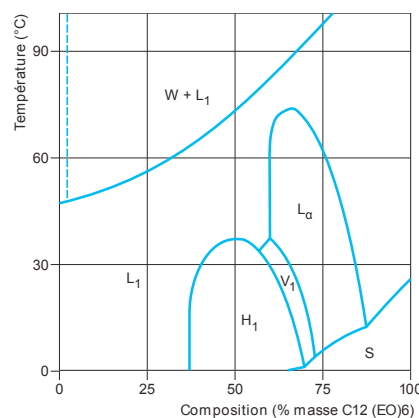
Tab. 1.6 – Aspect, viscosité, tension superficielle et pH des agents décoffrants

Produit	Aspect	η (mPa.s)	γ_l (mN/m)	pH
B_1	Liquide blanc	30	27,5	6,5
B_5	Liquide blanc	50	27,9	5,5
B_{10}	Liquide blanc	50	28,9	4,5
B_{20}	Liquide blanc	1000	Trop visqueux	6
B_{50}	Gel transparent	$>10^5$	Trop visqueux	6
B_{90}	Liquide transparent	90	29,9	7
B_{100}	Liquide transparent	90	31,5	7

Tab. 1.7 – Aspect, viscosité, tension superficielle et pH des solutions de tensioactif B

Dans le cas des tensioactifs non ioniques, à proportion dans l'eau équivalente et à chaîne grasse équivalente, la tension superficielle augmente avec le degré d'éthoxylation. De la même façon, à chaîne hydrophile équivalente, la tension superficielle augmente avec la longueur de la chaîne grasse.

L'évolution de la viscosité du mélange avec sa composition est due aux propriétés des tensioactifs en solution. La figure 1.10 présente le diagramme de phase d'un alcool gras éthoxylé C12E6 (chaîne hydrophobe de 12 carbones suivie de 6 oxydes d'éthylène) dans l'eau.

**Figure 1.10** – Diagramme de phase du système eau / C12E6 [Bog 04]

À de très faibles concentrations dans l'eau (non visible sur le diagramme), les molécules de tensioactif sont dispersées aléatoirement dans le liquide (figure 1.11-a).

Lorsque la concentration atteint la concentration micellaire critique (CMC), en général de l'ordre de quelques $\mu\text{mol/L}$, les molécules de tensioactif s'organisent sous forme de micelles, une structure sphérique où les têtes hydrophiles sont dirigées vers l'extérieur et les queues hydrophobes regroupées à l'intérieur (figure 1.11-b) : c'est le domaine L_1 sur le diagramme de phase.

Lorsque la concentration en tensioactif continue d'augmenter, les molécules adoptent progressivement des structures de plus en plus ordonnées : d'abord une structure dite hexagonale, où les micelles s'organisent en cylindres (figure 1.11-c) qui décrivent un réseau soit hexagonal (phase H_1) soit cubique (phase V_1), puis une structure lamellaire où les molécules s'assemblent sous forme de couches successives (phase L_α , figure 1.11-d). Ces lamelles, peu mobiles, font augmenter la viscosité du mélange jusqu'à lui donner l'apparence d'un gel.

Finalement, si la concentration en tensioactif continue d'augmenter, les molécules adoptent à nouveau une structure micellaire, mais inverse cette fois : les têtes polaires sont au cœur et les queues hydrophobes à l'extérieur. Selon la solubilité du tensioactif, celui-ci peut également apparaître sous sa forme solide.

Les phases cubiques, hexagonales et lamellaires disparaissent avec l'élévation de la température.

Les différents produits retenus sont représentatifs des différents systèmes : phases non miscibles (A_{10}), micelles sphériques (B_1 , C_{10} et E_{10}), lamelles (B_{50}), phases intermédiaires (B_5 , B_{20} , D_{10}) et micelles inverses (B_{90}).

Afin de pouvoir s'y rapporter facilement, les trois tableaux 1.5, 1.6 et 1.7 sont regroupés à la fin de ce document page 261.

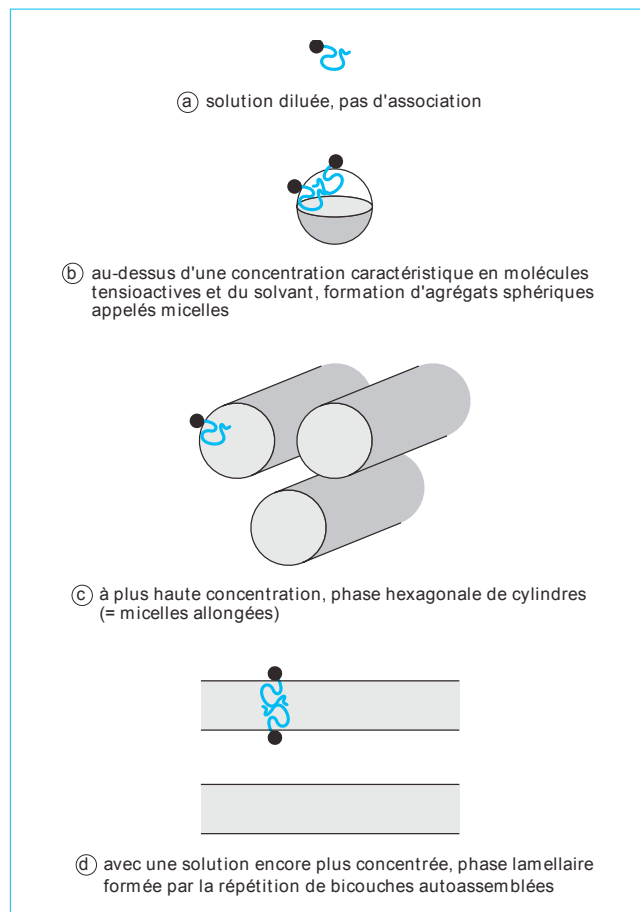


Figure 1.11 – Les différentes organisations micellaires [DiM 07]

1.3.2 Les solutions pigmentées

Les pigments sont introduits dans les liquides à l'aide d'une spatule métallique à raison de 10 g de pigments pour 100 g de liquide. Le mélange est ensuite remué à la spatule jusqu'à homogénéisation. Pour la solution B_{10} , d'autres quantités de pigments ont été testées en plus de la proportion standard : 1, 5, 20 et 30 g de pigments pour 100 g de liquide.

Les figures 1.13 et 1.14 présentent l'ensemble des agents décoffrants après ajout des pigments. Les solutions présentent des niveaux de décantation très variables. Le pigment rouge, plus fin et plus léger, sédimente globalement moins que le pigment orange. La sédimentation du pigment rouge est très marquée dans le cas de l'huile et des solutions B_{90} et B_{100} . Dans le cas du pigment orange, la sédimentation est souvent totale, sauf pour les solutions les plus visqueuses (notamment B_1 à B_{50} et D_{10}).

L'introduction des pigments dans les solutions ne modifie pas significativement la valeur de la tension superficielle. Les viscosités des solutions avec pigments n'ont pas été mesurées. Les interactions entre les pigments et les solutions seront discutées en détail dans la partie IV.

La couleur des solutions après ajout des pigments a été mesurée à l'aide du gonio-colorimètre en plaçant les liquides dans un cristalliseur et en focalisant le faisceau lumineux au niveau de leur surface. Cette méthode permet d'évaluer l'influence des différents liquides sur la teinte des pigments, que ce soit par dispersion des particules ou par apport de leur propre contribution colorimétrique. La lecture des coordonnées colorimétriques a été effectuée le plus rapidement possible afin d'éviter que les particules aient le temps de sédimenter. La figure 1.12 présente la saturation C^* en fonction de la teinte h pour les deux pigments et pour l'ensemble des solutions décoffrantes comprenant 10% de pigments.

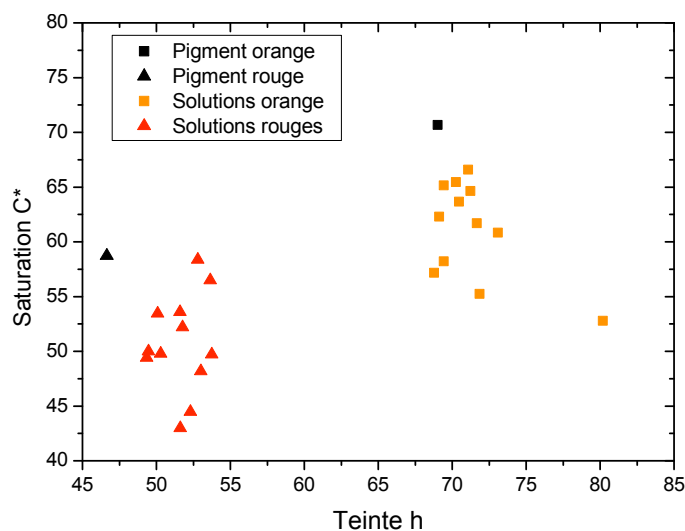


Figure 1.12 – Saturation en fonction de la teinte pour les deux pigments purs et en solution dans les différents agents décoffrants

De manière générale, la présence de l'agent décoffrant induit une baisse de saturation, ce qui est normal : seule une partie de la lumière réfléchi provient du pigment, l'autre partie provient des liquides peu ou pas colorés.

Dans le cas du pigment orange, la teinte du pigment n'est globalement pas affectée par sa mise en solution, sauf dans le cas de l'huile, pour laquelle le mélange a une teinte plus jaune que les autres. Ceci peut être dû en partie à la teinte jaune intrinsèque du liquide, et en partie à des effets de dispersion des pigments.

Dans le cas du pigment rouge, on n'observe pas de variation importante de teinte comme dans le cas ci-dessus, mais une légère augmentation générale de la teinte probablement due là aussi à une bonne dispersion des particules dans l'ensemble des produits.

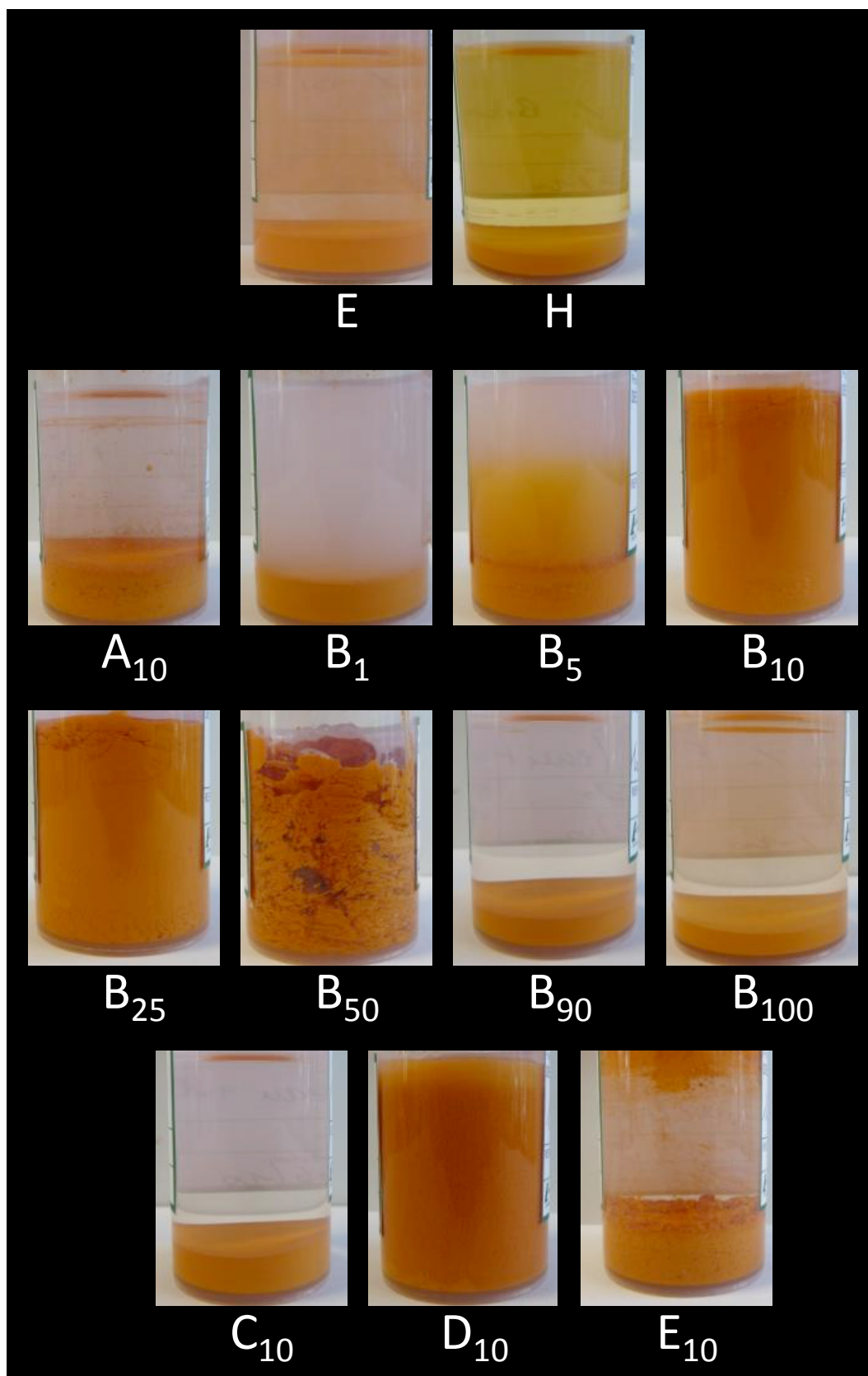


Figure 1.13 – Ensemble des agents décoffrants après introduction du pigment orange (10 g pour 100 g de liquide) et décantation pendant plusieurs heures

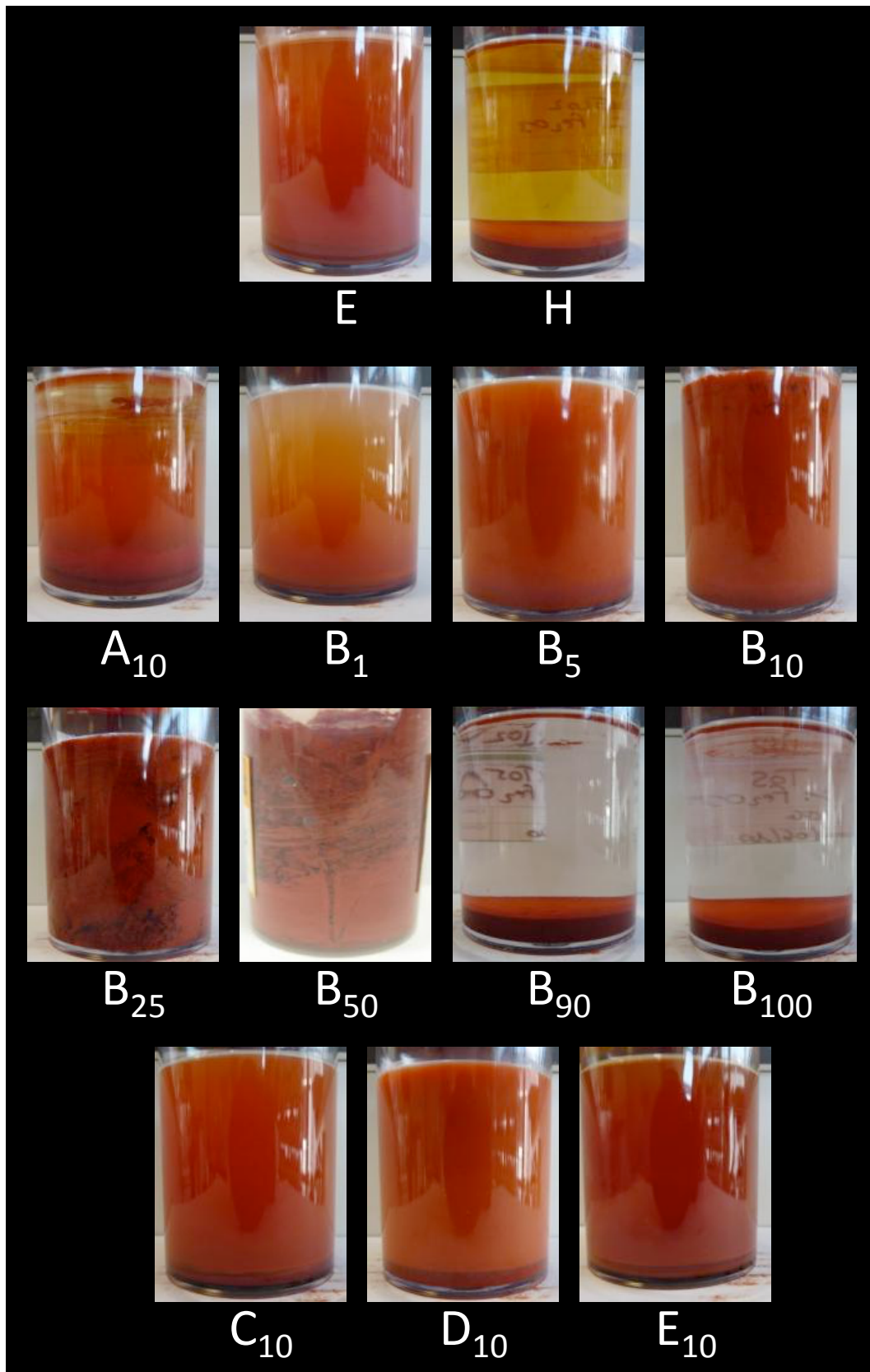


Figure 1.14 – Ensemble des agents décoffrants après introduction du pigment rouge (10 g pour 100 g de liquide) et décantation pendant plusieurs heures

1.4 Les coffrages

1.4.1 Plaques d'acier

Une partie des essais a été réalisée avec des coffrages en acier calaminé. La calamine est une couche superficielle gris-noir très adhérente, constituée d'oxydes ferreux et de résidus de combustion, qui se forme au moment du laminage à chaud de l'acier. Des analyses XPS effectuées sur les plaques d'acier nettoyées à l'heptane, à l'acétone et à l'éthanol révèlent l'existence à l'extrême surface d'une couche constituée essentiellement de carbone et d'oxygène, probables résidus de combustion. Après 30 secondes d'érosion par un flux d'argon, cette couche disparaît pour laisser apparaître un mélange de fer oxydé, de carbone, d'oxygène, d'azote et de calcium (figure 1.15 et tableau 1.8).

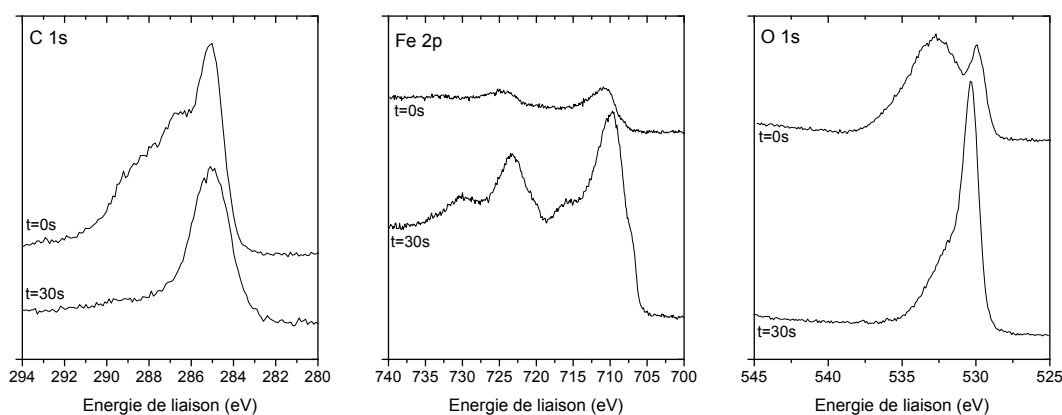


Figure 1.15 – Spectres XPS du carbone 1s, de l'oxygène 1s et du fer 2p obtenus sur les coffrages en acier avant et après 30 secondes d'érosion par un flux d'argon

Durée d'érosion	C1s	Ca2p	Fe2p	N1s	O1s
0s	56,3	1,5	4,2	2,8	35,2
30s	32,4	2,4	28,0	2,4	4,8

Tab. 1.8 – Composition atomique de l'extrême surface des coffrages en acier obtenue par XPS avant et après 30 secondes d'érosion par un flux d'argon

La topographie et la rugosité des plaques ont été évaluées à l'aide d'un profilomètre optique, dont le principe est présenté dans l'annexe B.10. La topographie (variations d'altitude macrométriques) et la rugosité (variations d'altitude micrométriques) sont découplées par application d'un filtre gaussien de 0,8 mm. Que ce soit sur les coffrages ou plus loin sur les mortiers, les rugosités seront toujours caractérisée par le paramètre R_a , qui représente la moyenne arithmétique des valeurs absolues de l'altitude z de la surface. Par exemple, sur un profil de longueur L selon l'axe Ox :

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |z(x)| dx$$

La figure 1.16 présente un profil 3D de $8 \times 8 \text{ mm}^2$ obtenu sur une plaque d'acier. La surface des plaques est globalement homogène et régulière. Quelques défauts peuvent apparaître localement (tâches de rouille, rayures, etc.).

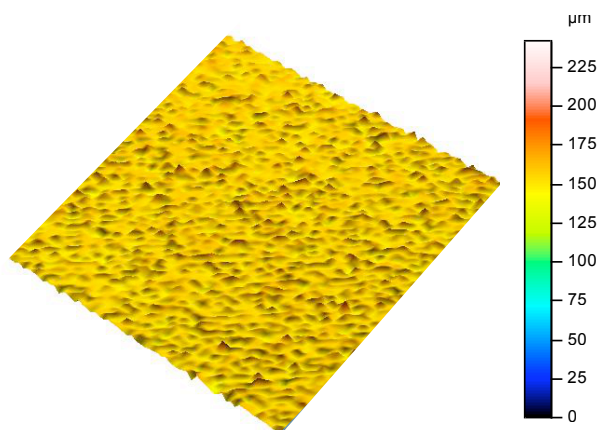


Figure 1.16 – Profil 3D de $8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ obtenu par profilométrie optique sur une plaque d'acier

Le paramètre de rugosité R_a est relativement homogène sur une même plaque, mais peut varier d'une plaque à l'autre. Sur la plaque la plus lisse, on mesure $R_a = 2,7 \mu\text{m} \pm 0,2$. Sur la plaque la plus rugueuse, $R_a = 4,8 \mu\text{m} \pm 0,1$. Nous verrons par la suite que l'emploi d'une plaque d'acier plus ou moins rugueuse n'a pas d'influence sur la rugosité de la plaque de mortier correspondante.

Avant application des agents décoffrants, les plaques d'acier sont soigneusement dégraissées à l'acétone. Après décoffrage, elles sont nettoyées à l'eau et au savon, puis imprégnées d'huile végétale pour les protéger de la corrosion pendant le stockage.

1.4.2 Plaques de PVC

L'autre partie des essais a été réalisée avec des coffrages en polychlorure de vinyle (PVC) brut. Ces plaques ont systématiquement été "usées" avant utilisation en coffrant quelques plaques de mortier dans des conditions standards.

Les plaques de PVC apparaissent très lisses à l'œil et au toucher, malgré la présence quasi-systématique de traces d'usinage et parfois de rayures, bien visibles en profilométrie optique (figure 1.17).

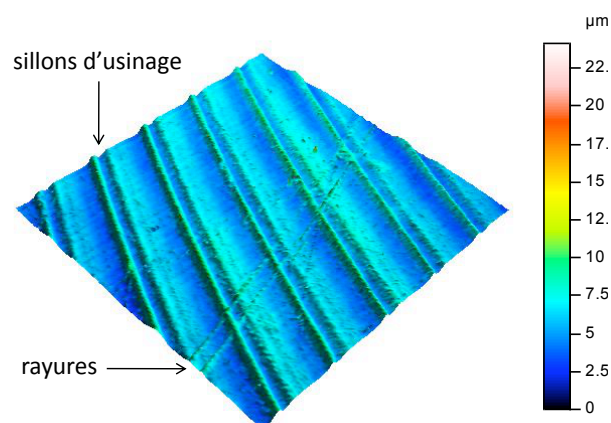


Figure 1.17 – Profil 3D de $4\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ obtenu par profilométrie optique sur une plaque de PVC

Le paramètre de rugosité est plus homogène d'une plaque à l'autre que dans le cas de l'acier, avec $R_a = 0,5\mu\text{m} \pm 0,1$. Les rayures et les traces d'usinage n'affectent pas la valeur du R_a car le filtre gaussien utilisé les considère comme de l'ondulation plutôt que comme de la rugosité.

Les plaques de PVC sont nettoyées à l'éthanol avant coffrage et à l'eau et au savon après décoffrage.

2 Mode opératoire

Dans la réalité industrielle, les BUHP sont en général coffrés dans des dispositifs horizontaux, les coffrages verticaux destinés à la fabrication de parements étant plutôt réservés aux bétons traditionnels. Pour les besoins de la thèse, les deux configurations, verticale et horizontale, ont été utilisées indifféremment aussi bien pour le mortier que pour le coulis.

2.1 Coulage vertical

Le dispositif vertical est constitué de plaques d'acier de $20 \times 15 \text{ cm}^2$ (figure 2.1) séparées par un U en caoutchouc de 2,5 cm de large (figure 2.2).

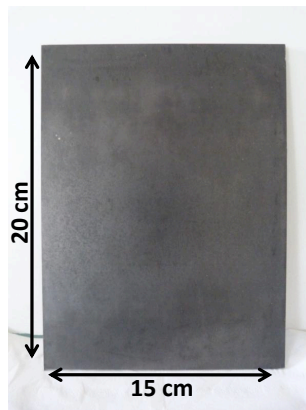


Figure 2.1 – *Plaque d'acier*



Figure 2.2 – *U en caoutchouc*

L'agent décoffrant est appliqué sur les plaques d'acier au moyen d'un chiffon ou d'un racleur métallique de $50 \mu\text{m}$ selon l'effet souhaité. Dans le cas du chiffon, le produit est étalé sur toute la surface de la plaque (figure 2.3) à raison de 0,3 g par plaque. En considérant que les agents décoffrants ont une densité voisine de 1, cela correspond à une épaisseur de film de l'ordre de dix micromètres.

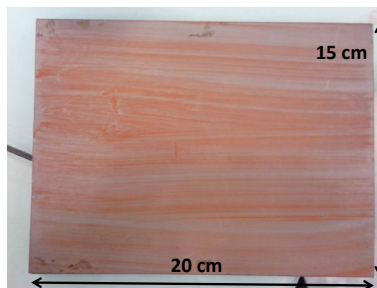


Figure 2.3 – *Exemple de résultat d'application de l'agent décoffrant au chiffon*

Dans le cas du racleur, la plaque étant plus large que le racleur, l'agent décoffrant est appliqué sur une bande centrale d'environ 6 cm de large (figure 2.4). Le surplus de produit accumulé en bas de la plaque est essuyé à l'aide d'un chiffon.



Figure 2.4 – Exemple d’application de l’agent décoffrant au racleur. Le produit est d’abord grossièrement appliqué à l’aide d’une pipette, avant d’être étalé sur la plaque par le racleur.

Une fois enduites de produit, les plaques sont insérées dans des boîtes en bois en respectant le motif “une plaque - un caoutchouc - une plaque” (figure 2.5 et 2.6). Une boîte peut contenir jusqu’à 8 motifs, soit 16 plaques d’acier. Lorsque la totalité des plaques a été mise en place, celles-ci sont fermement maintenues par un serre-joint afin de garantir l’étanchéité de la structure.



Figure 2.5 – Boîte en bois utilisée comme contenant pour les coffrages



Figure 2.6 – Boîte contenant trois motifs “acier - caoutchouc - acier”

En parallèle de la préparation des coffrages, le mortier est fabriqué selon la procédure déjà décrite en III.1.1. Lorsqu’il est prêt, il est immédiatement coulé dans les coffrages préparés au préalable. Entre le moment où les agents décoffrants sont appliqués et le moment où le mortier est coulé, il peut s’écouler entre 10 et 30 minutes selon les circonstances.

Le coulage se fait à partir d’un bécier en plastique dont le bec est placé un ou deux centimètres au-dessus du coffrage, bien au centre de l’espace à remplir. La vitesse de remplissage du moule n’est contrôlée que par estimation de l’opérateur. Elle est de l’ordre de 1 cm/s .

Une fois la totalité des coffrages remplis, les boîtes en bois sont recouvertes d’un linge humide pour éviter un séchage trop rapide. Dans le cas du coulis, il est nécessaire de secouer les boîtes en bois afin de tasser correctement le mélange.

Les plaques de mortier sont décoffrées au bout de 20 heures. Après retrait du serre-joint, les ensembles “acier - caoutchouc - acier” sont retirés des boîtes, puis les plaques d’acier sont séparées des plaques de mortier. Les échantillons obtenus, de dimensions $19 \times 13 \times 2 \text{ cm}$, sont ensuite stockés au moins 7 jours dans une atmosphère ambiante (21°C et 50% d’humidité relative) avant d’être caractérisés.

2.2 Coulage horizontal

Le dispositif horizontal est constitué de moules en PVC de dimension $15 \times 10 \text{ cm}^2$. L'agent décoffrant est appliqué en fond du moule, la face à colorer étant la face inférieure.

L'agent décoffrant est grossièrement introduit à l'aide d'une pipette au niveau de l'une des arêtes du moule, comme illustré figure 2.7.

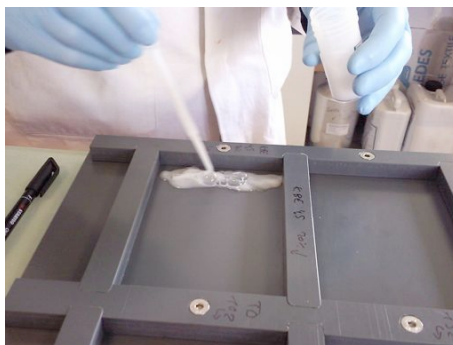


Figure 2.7 – Introduction de l'agent décoffrant au fond du moule à l'aide d'une pipette

Le mortier est ensuite coulé au niveau de la zone couverte de produit décoffrant. En remplissant progressivement le moule, il provoque l'étalement de l'agent décoffrant sur toute la surface, l'excès étant chassé vers les bords (figure 2.8). Cette méthode d'application du produit est moins précise qu'une application au chiffon ou au racleur, puisque la quantité appliquée n'est pas contrôlée précisément, mais elle offre un rendu final de meilleure qualité, avec une répartition plus homogène du produit à la surface du moule et donc du mortier.



Figure 2.8 – Coulage horizontal du mortier

2.3 Résumé

La figure 2.9 propose un schéma de synthèse des deux configurations étudiées :

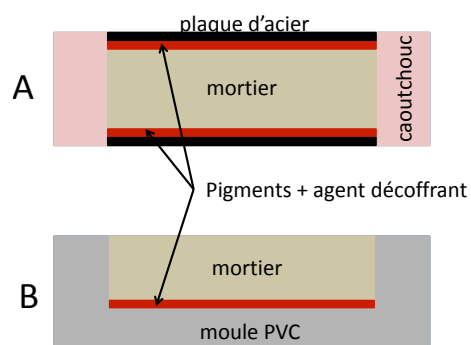


Figure 2.9 – *Représentation schématique des interfaces mortier / coffrage.*

A : Montage vertical vu de dessus

B : Coupe latérale du montage horizontal

3 Protocole de caractérisation des plaques de mortier

3.1 Définition du protocole

Les propriétés des plaques de mortier à observer ou à mesurer sont nombreuses. D'abord, il s'agit d'évaluer l'état de surface de la plaque de béton : aspect général, composition et microstructure de la surface, topographie et rugosité, présence de bullage, porosité, etc.

Ensuite, il est évidemment nécessaire d'évaluer la qualité du transfert de la couleur : quantité de pigments transférée vers le béton, quantité de pigments laissée sur le coffrage, répartition du pigment sur la surface, et surtout localisation des pigments par rapport à la surface et interactions avec le mortier. Ont-ils pénétré ? Sont-ils posés en surface ? Ont-ils formé des liaisons avec leur environnement ?

Enfin se pose la question de la durabilité du transfert. La couleur résiste-t-elle dans le temps ? À la pluie ? Aux frottements ? Etc.

Contrairement aux propriétés de volume qui sont très étudiées, les surfaces de béton ont pendant longtemps reçu peu d'intérêt de la communauté scientifique. Depuis une dizaine d'années, le nombre de publications qui leur sont consacrées augmente doucement. Le sujet le plus discuté est celui de la perméabilité des surfaces, leur rôle dans la durabilité des structures et la façon de les protéger par des vernis ou des revêtements. Les autres sujets d'étude, moins abondamment traités, concernent la propagation de fissures, l'adhésion béton durci / béton frais, le nettoyage de surfaces encrassées et la présence de défauts de texture.

En conséquence, de plus en plus de données sont disponibles dans la littérature aussi bien sur les propriétés de surface (composition chimique, rugosité, porosité, présence de défauts, dureté, perméabilité, énergie de surface, etc.) que sur le moyen adéquat des les mesurer. En revanche, il n'y a pas de protocole pré-existant pour évaluer le transfert et la durabilité de la couleur.

Une méthode possible pour évaluer la quantité de pigments transférée et leur localisation sous la surface est de préparer des sections polies à partir des plaques de mortier et de les observer au MEB. Cette méthode présente certains inconvénients : la préparation des sections polies est lourde en temps et en matériel, et le polissage est susceptible d'endommager la surface. Si l'observation au MEB est relativement facile, la quantification des données (comptage et localisation des pigments) nécessite de travailler sur un grand nombre d'images pour avoir une statistique satisfaisante, et peut faire l'objet d'un certain nombre d'erreurs (difficulté pour distinguer les pigments sur les images, etc.).

Pour éviter d'avoir systématiquement recours à l'observation de sections polies, il a été fait appel à deux techniques d'analyses par faisceau d'ions jusqu'ici peu appliquées au béton : la méthode PIXE (Particles Induced X-Ray Emission) et la méthode RBS (Rutherford Back-Scattering Spectrometry), dont le principe sera détaillé plus loin en III.3.3.

Concernant la durabilité de la couleur, on a vu dans la partie I que le test de farinage n'était pas satisfaisant, puisqu'il renseigne davantage sur la rugosité et le niveau d'hydratation de la surface que sur le niveau d'ancrage des pigments.

Par ailleurs, les tests d'adhésion classiques ne sont pas adaptés à la problématique. Les tests de pelage, utilisés par exemple pour évaluer l'adhérence d'une couche de peinture à son support, ne sont pas pertinents : les pigments et le mortier ne forment pas deux phases bien définies qui peuvent être séparées de façon nette.

Dans l'étude des reconstitutions de fresque présentée partie II, la colorimétrie s'est avérée une méthode prometteuse dans l'évaluation de l'ancrage des pigments. C'est cette technique qui a donc été retenue pour l'étude des plaques de mortier.

3.2 Méthodes usuelles

Le tableau 3.1 liste les différentes méthodes utilisées pour la caractérisation des surfaces de mortier, ainsi que les informations qu'elles fournissent. La troisième colonne renvoie à la référence de l'annexe où le principe et la mise en œuvre de la méthode sont détaillés.

Méthode	Informations	Annexe
Binoculaire et analyse d'image	Aspect de surface	B.1.2
MEB-EDS	Microstructure et composition	B.2 et B.3
XPS	Interactions pigments-mortier	B.7
Porosimétrie	Porosité	B.9
Profilométrie optique	Topographie et rugosité	B.10

Tab. 3.1 – *Méthodes de caractérisation usuelles utilisées dans l'étude des plaques de mortier*

3.3 Analyse par faisceau d'ions

3.3.1 La méthode PIXE

La méthode PIXE est une méthode d'analyse élémentaire qui repose sur le phénomène d'ionisation de la matière lorsqu'elle est bombardée par un faisceau de particules : après éjection d'un électron par l'ion incident, la réorganisation des couches électroniques s'accompagne de l'émission d'un photon X dont l'énergie dépend du numéro atomique de l'élément ionisé (figure 3.1).

Les rayons X émis sont collectés par des détecteurs et traités par un système informatique. La quantification des résultats se fait par un logiciel de calcul, en l'occurrence GUPIX, qui simule la composition de la cible par itérations successives jusqu'à faire concorder spectres expérimental et simulé, tout en tenant compte des effets d'absorption et d'émission. À l'issue du calcul, GUPIX fournit directement les concentrations massiques de chaque élément et, si nécessaire, les concentrations massiques en oxydes.

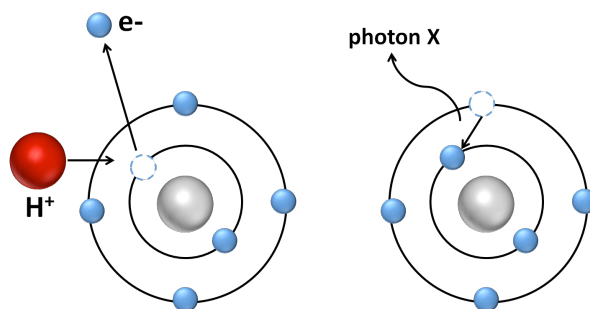


Figure 3.1 – Principe de la méthode PIXE : ionisation par le proton incident et réorganisation électronique avec émission de rayons X

Pour maximiser la section efficace d'ionisation, les ions incidents – typiquement des protons ou des particules alpha – doivent être accélérés à une énergie de quelques MeV .

La méthode PIXE permet de détecter tous les éléments à partir du sodium avec une sensibilité allant jusqu'à la ppm, ce qui permet la détection d'éléments traces. La profondeur d'analyse dépend du matériau considéré : avec un faisceau de $3MeV$, elle est en général de l'ordre de quelques dizaines de micromètres. Le faisceau, de faible intensité, est non-destructif.

La principale limite de la méthode est que tous les éléments ne sont pas analysés sur la même profondeur. Si les éléments lourds sont analysés sur la presque totalité de la profondeur d'ionisation, les rayons X en provenance d'éléments légers n'ont pas assez d'énergie pour sortir du matériau et seuls les premiers micromètres de la surface sont analysés. Ceci peut poser problème dans le cas d'un matériau présentant des phénomènes de lixiviation, où un élément présent en profondeur mais absent de la surface ne sera pas détecté.

3.3.2 La méthode RBS

Sous l'effet des interactions coulombiennes avec les noyaux de la cible, certaines particules du faisceau d'ions incident subissent une diffusion élastique – ou diffusion de Rutherford – et sont renvoyées vers la surface avec une énergie proportionnelle au numéro atomique du noyau rencontré (figure 3.2). Ces particules sont collectées par un détecteur en sortie d'échantillon.

Au moment de leur arrivée dans le détecteur, l'énergie des particules rétro-diffusées dépend de deux paramètres : la nature du noyau à l'origine de la rétro-diffusion d'une part, et la distance entre ce noyau et le détecteur d'autre part. Quant à la quantité de particules rétro-diffusées, elle dépend à la fois du nombre d'atomes dans la matière et de la section efficace de la réaction, elle-même dépendant du numéro atomique de l'élément considéré. Par conséquent, il est possible en connaissant le nombre et l'énergie des particules détectées de reconstituer la nature, la composition et la stratigraphie de l'échantillon.

Les conditions d'analyse propices à la mise en œuvre de la RBS sont les mêmes que pour la méthode PIXE : ions légers type protons ou particules alpha à une énergie de quelques MeV , ce qui permet de mettre en œuvre les deux méthodes simultanément avec un même faisceau incident et plusieurs détecteurs combinés.

La méthode RBS est particulièrement adaptée à l'étude d'échantillons multicouches aux

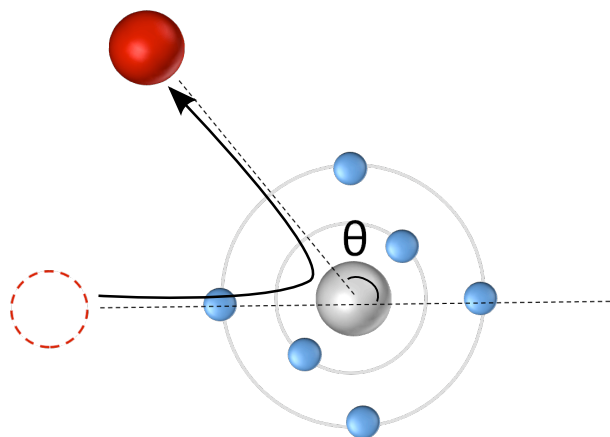


Figure 3.2 – Principe de la RBS. Les protons rétrodiffusés sont collectés à un angle θ par rapport à la direction d'incidence

surfaces et interfaces lisses et bien définies. Cependant, moyennant quelques précautions d'interprétation, il est tout à fait possible de l'utiliser sur des échantillons plus complexes [Auc 07, Dar 08, Gue 10a].

La quantification des spectres RBS se fait à l'aide d'un logiciel dédié appelé SIMNRA. L'utilisateur reconstitue dans le logiciel la stratigraphie et la composition supposée de l'échantillon – ce qui suppose d'en avoir au moins une connaissance approximative dans un premier temps – et le logiciel simule le spectre RBS que produirait un tel échantillon dans les conditions expérimentales fixées. L'utilisateur affine ensuite la composition de sa cible virtuelle jusqu'à faire coïncider du mieux possible spectre expérimental et spectre simulé. Une explication plus détaillée de la lecture et de l'interprétation d'un spectre RBS est fournie dans l'annexe D.

La principale difficulté de l'étape de quantification des spectres réside dans le fait qu'il n'y a pas unicité de la solution : pour chaque spectre, il existe un grand nombre de cibles virtuelles susceptibles de simuler de façon convenable le spectre expérimental. Le principal risque est de complexifier inutilement la modélisation et de perdre de vue la réalité physico-chimique de l'échantillon étudié. Cette difficulté provient en grande partie du fait que la RBS et SIMNRA ne calculent pas des épaisseurs de couche, mais des quantités élémentaires, que l'utilisateur doit ensuite interpréter comme des épaisseurs. Une interprétation correcte des spectres RBS a donc toujours intérêt à s'appuyer sur d'autres sources d'informations concernant l'échantillon.

3.3.3 Instrumentation

De façon suprenante, les méthodes PIXE et RBS n'ont jamais été appliquées à l'étude des matériaux cimentaires, ou du moins pas de manière poussée. À notre connaissance, seules deux publications mentionnent l'utilisation de ces techniques sur des échantillons de béton [Llo 09, Gol 07], sans qu'une étude quantitative n'ait réellement été effectuée.

Dans le cadre de la thèse, les méthodes PIXE et RBS ont été mises en œuvre au Centre

de Recherche et de Restauration des Musées de France sur AGLAE (Accélérateur Grand Louvre D'analyse Élémentaire, figures 3.3 et 3.4).

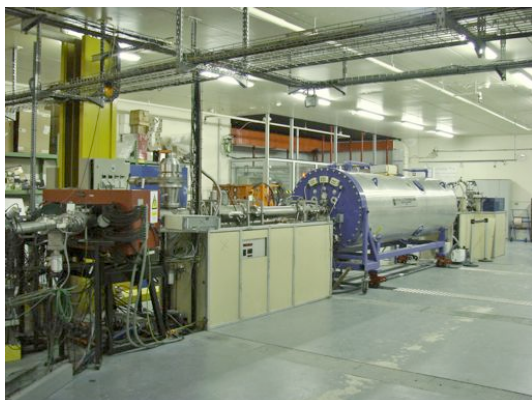


Figure 3.3 – *L'accélérateur de particules AGLAE dans les locaux du C2RMF*

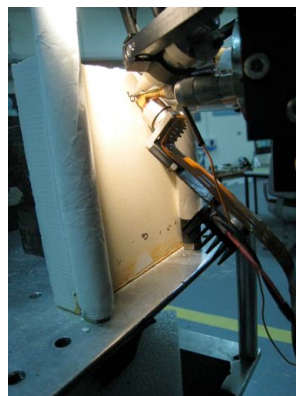


Figure 3.4 – *Exemple de plaque de mortier placée devant le nez de l'accélérateur*

L'ensemble des analyses a été réalisé avec un faisceau de protons accéléré à 3MeV . Le faisceau incident est extrait à l'air sur quelques millimètres à travers une fenêtre de nitrure de silicium. Un flux d'hélium est soufflé entre la sortie du faisceau et l'échantillon. Le diamètre du faisceau est compris entre $30\text{ }\mu\text{m}$ et $50\text{ }\mu\text{m}$, mais l'analyse est réalisée en balayant une zone de 1 mm^2 . Les photons X sont détectés à l'aide de deux détecteurs Silicium-Lithium, l'un pour les basses énergies et l'autre pour les hautes énergies. Les protons rétro-diffusés sont détectés à un angle de 150° par rapport à la direction d'incidence du faisceau.

4 Caractérisation des surfaces de référence

Les propriétés des plaques de mortier non colorées serviront de référence pour l'ensemble des échantillons présentés dans cette partie. Ce chapitre rassemble les propriétés de surface du mortier coffré au contact d'une paroi d'acier et du mortier coffré au contact d'une paroi PVC selon les procédures décrites dans le chapitre 2, mais sans agent décoffrant, pas même de l'huile. Dans le cas du moule PVC, l'absence d'agent décoffrant correspond à la procédure de référence : la faible rugosité des moules et leur absence d'affinités avec les mortiers permet de s'affranchir de l'utilisation d'une huile. En revanche, dans le cas d'un coffrage acier, l'absence d'huile n'est pas représentative de la réalité industrielle, mais permet d'avoir un échantillon de référence pertinent. On désigne par "référence PVC" et "référence acier" les échantillons considérés.

4.1 Aspect général

Aussi bien la référence acier que la référence PVC présentent un bel aspect de surface, lisse homogène et sans bullage, à l'exception des bordures qui sont plus rugueuses et plus friables avec des défauts de compaction. Observées en lumière rasante, les surfaces laissent apparaître quelques défauts de surface dus aux imperfections des coffrages utilisés (figure 4.1).

Les surfaces des références PVC paraissent plus lisses et mieux hydratées que les références acier, qui sont légèrement farineuses au toucher.

À l'œil, la teinte des mortiers paraît globalement homogène. Sur une largeur de 1 centimètre, la bordure des références acier semble légèrement plus jaune et plus foncée que le reste de la plaque (figure 4.1).

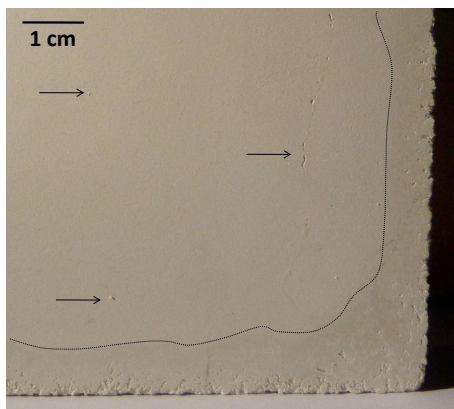


Figure 4.1 – *Quart inférieur droit d'une plaque de référence acier*

4.2 Propriétés de texture

4.2.1 Topographie de surface

En terme de topographie de surface, les plaques de mortiers sont le négatif exact des plaques de coffrage : défauts macroscopiques, rayures et traces d'usinage sont transférés tels quels (figure 4.2).

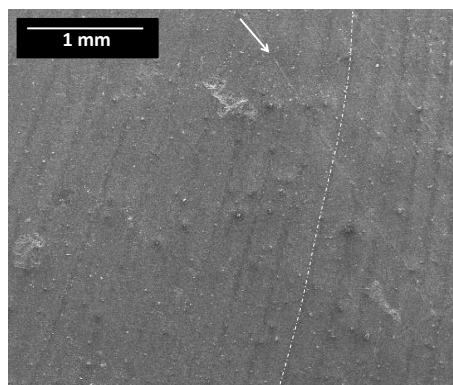


Figure 4.2 – Référence PVC observée en MEB en électrons secondaires. La flèche indique la présence de rayures, les pointillés matérialisent les traces d'usinage du coffrage.

4.2.2 Rugosité

Dans le cas des références PVC, le paramètre de rugosité est du même ordre que celui des coffrages : $R_a = 0,5\mu m \pm 0,2$.

Dans le cas des références acier, la rugosité des mortiers est légèrement inférieure à celle des coffrages, avec $R_a = 1\mu m \pm 0,2$ quelle que soit la rugosité du coffrage utilisé. Ceci témoigne d'un remplissage incomplet des creux du coffrage par le mortier frais et donc d'un effet de "filtre" sur la rugosité finale.

Même si les BUHP sont connus pour la compacité de leur empilement granulaire, qui leur permet d'épouser très finement des formes très complexes, il existe nécessairement une rugosité limite au-delà de laquelle les grains ne peuvent pas s'empiler correctement dans les creux.

4.2.3 Porosité

La porosité totale des références obtenue par porosimétrie par intrusion de mercure est de l'ordre de 7 à 8%, avec un diamètre moyen d'entrée des pores en surface de quelques dizaines de nanomètres (figure 4.3).

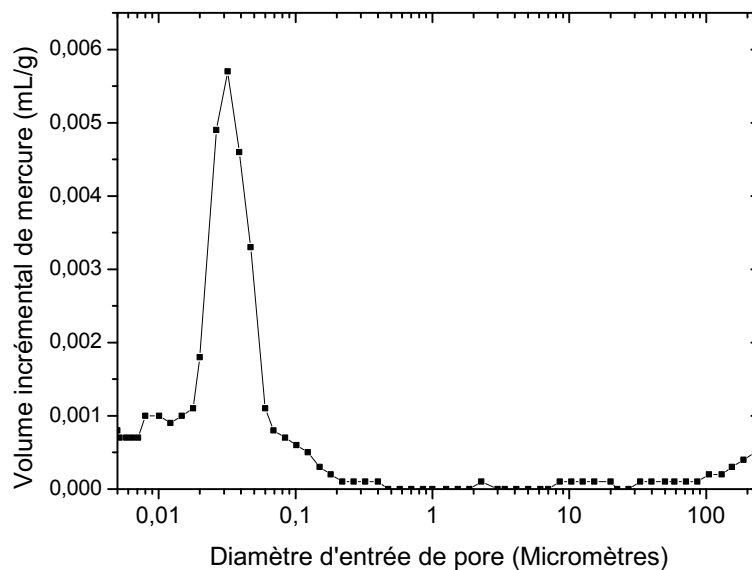


Figure 4.3 – *Distribution des diamètres d'entrée de pores de surface sur une référence PVC*

4.3 Microstructure

Les observations au MEB de sections polies des mortiers de référence révèlent la microstructure classique d'un mortier UHP (figure 4.4), avec des grains de sable (a), des grains de clinker non hydratés (b), des additifs minéraux de différentes tailles (c), une matrice relativement dense de *C-S-H* et autres hydrates (d) et de la porosité capillaire imprégnée de résine d'enrobage (e).

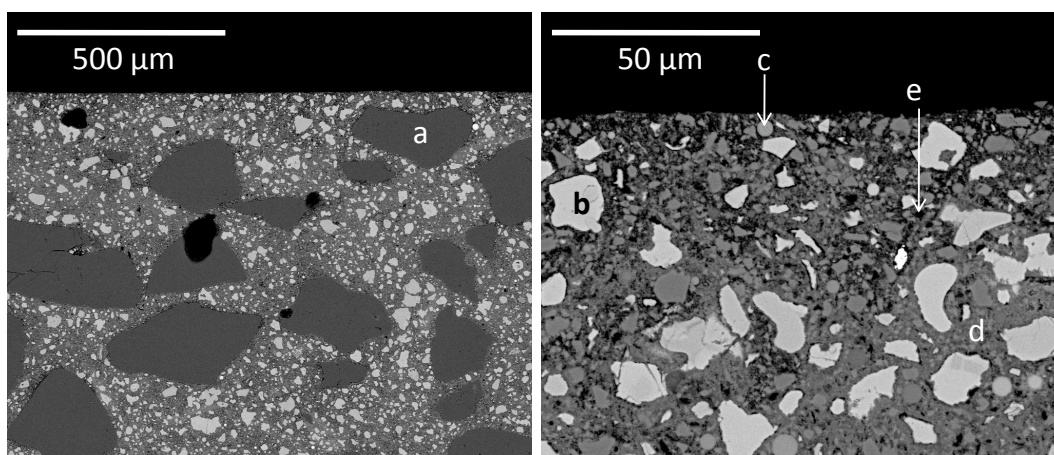


Figure 4.4 – *Section polie d'une référence acier observée au MEB en électrons rétro-diffusés*

Comme évoqué dans la partie I, on observe sur une épaisseur de 40 à 50 micromètres une peau de mortier, un peu plus poreuse car plus riche en eau, et constituée d'éléments plus fins.

4.4 Composition de surface

La composition de surface des échantillons de référence a été déterminée par la méthode PIXE en réalisant la moyenne de 4 mesures. Les données obtenues ont été traitées à l'aide du logiciel GUPIX. Le calcul des concentrations a été effectué en choisissant le calcium comme “élément pivot”. Cela signifie que le bouclage des concentrations à 100% s'effectue en considérant que les concentrations en CaO mesurées sur le détecteur basse et haute énergie sont égales.

Les éléments suivants ont été systématiquement pris en compte dans le calcul : Al , Si , S , K , Ca , Ti , Fe , Zn , Rb , Sr , Sn , Ba et O . Les concentrations ont été calculées sous la forme élémentaire mais aussi sous la forme oxydée, en considérant les oxydes suivants : Al_2O_3 , SiO_2 , SO_3 , K_2O , CaO , TiO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , Rb_2O , SrO , ZrO_2 , SnO_2 et BaO .

Le tableau 4.1 regroupe les compositions en oxydes des surfaces des deux références. On rappelle que la limite de détection en PIXE est de l'ordre de la centaine de ppm.

Oxyde ou élément	Référence PVC	Référence acier
Al_2O_3	2,08	2,09
SiO_2	34,7	36,7
SO_3	1,11	0,82
K_2O	1,62	0,92
CaO	58,9	58,3
TiO_2	0,07	0,06
Fe_2O_3	0,36	0,22
ZnO	0,007	0,005
Rb_2O	0,01	0,005
SrO	0,17	0,10
ZrO_2	0,98	0,78
SnO_2	-	-
BaO	-	-
CaO/SiO_2	1,70	1,59

Tab. 4.1 – Composition en pourcentage massique d'oxydes des références PVC et acier. Le symbole - signifie que l'élément n'a pas été détecté ou l'a été en-deça des limites de quantification du logiciel GUPIX.

Comme attendu, les échantillons sont essentiellement constitués de calcium et de silicium, avec un ratio CaO/SiO_2 de l'ordre de 1,5, ce qui est compatible avec la stœchiométrie des $C-S-H$ comprise entre 0,6 et 2 (cf. partie I).

Les quelques pourcents d'aluminium proviennent des phases aluminates, les quelques pourcents de soufre sont introduits par le gypse. Les autres éléments proviennent des différentes charges et impuretés présentes dans la formulation. La concentration en oxyde de fer est faible, ce qui est logique pour un ciment blanc.

Sur les spectres RBS obtenus simultanément, ces compositions se traduisent par quatre fronts successifs (figure 4.5) dus à quatre éléments principaux : calcium, silicium, oxygène

et carbone. Le carbone, non détecté par l'analyse PIXE, provient de la carbonatation des échantillons.

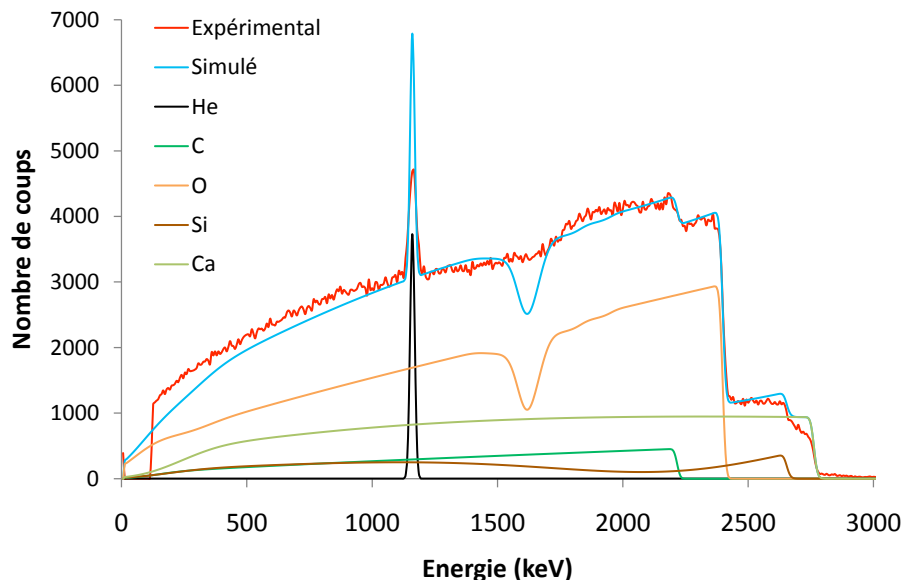


Figure 4.5 – Spectre RBS obtenu sur une référence acier, et sa simulation sous SIMNRA

Le creux vers 1600 eV et le pic vers 1150 eV correspondent respectivement à des résonances non-Rutherford de l'oxygène et de l'hélium et sont systématiquement présents sur un spectre RBS obtenu dans ces conditions expérimentales.

Ce spectre a été simulé par une couche d'épaisseur infinie constituée à 11,5% de silicium, 57,7% d'oxygène et 21,8% de calcium et 9% de carbone (pourcentages atomiques). Cette composition est en bon accord avec celle fournie par la méthode PIXE.

La simulation est globalement satisfaisante, malgré de légers décrochages au niveau des fronts du calcium et du silicium dus aux imperfections de l'échantillon (rugosité et hétérogénéité) que la cible virtuelle ne reproduit pas.

Afin d'évaluer la profondeur de mortier analysée par les méthodes PIXE et RBS, des simulations de pénétration d'un faisceau de proton dans les échantillons ont été effectuées à l'aide du logiciel Monte-Carlo SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter [sri 11]).

La simulation a été réalisée en utilisant le matériau "concrete" proposé dans la base de donnée du logiciel, dont la composition atomique est présentée dans le tableau 4.2. La densité du matériau est de 2,4, la cible est considérée d'épaisseur infinie. Le faisceau incident est un faisceau de protons de 3 MeV. Les résultats de la simulation sont présentés figure 4.6 : les protons incidents pénètrent sur 80 à 90 μm dans la cible.

La profondeur d'analyse en RBS peut être estimée à environ la moitié de cette profondeur, soit une quarantaine de micromètres.

C	O	Si	Ca	H	Mg
23	40	12	12	10	3

Tab. 4.2 – Composition en pourcentage atomique de la cible utilisée dans les simulations SRIM.

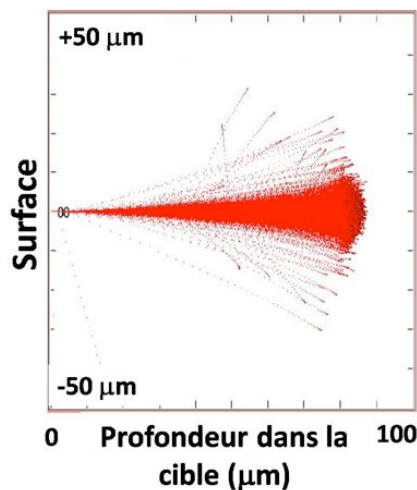


Figure 4.6 – Simulation du trajet d'un faisceau de protons de 3 MeV dans du béton

La profondeur d'analyse en PIXE dépend de la capacité des rayons X à sortir du matériau. Cette capacité peut être évaluée à l'aide d'un programme de calcul de l'atténuation des rayons X disponible sur Internet [kel 11].

La figure 4.7 présente, pour différents matériaux de référence, la longueur d'atténuation de photons de différentes énergies, c'est-à-dire la longueur au bout de laquelle l'énergie initiale du photon est divisée par e .

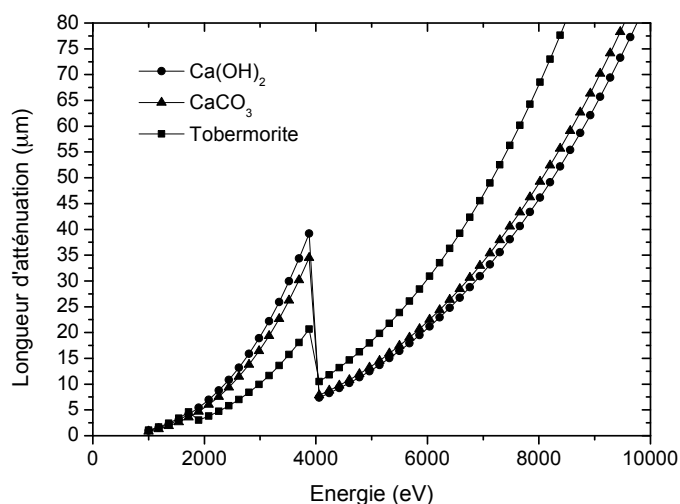


Figure 4.7 – Longueur d'atténuation de rayons X dans plusieurs matériaux de référence

Le calcium, constituant principal du mortier, est analysé en PIXE via sa raie K_α à 3,8 keV. En considérant que le mortier est un mélange de calcite, de portlandite, de tobermorite et de porosité, on peut estimer que les rayons X issus de l'ionisation du calcium ont une longueur d'atténuation dans le mortier de l'ordre de 30 μm . Les détecteurs PIXE étant situés à

un angle de 45° par rapport à la normale, la profondeur d'analyse du calcium est de l'ordre de $20\ \mu m$.

Le silicium, analysé à $1,8\ keV$, est caractérisé sur une profondeur moins importante, de l'ordre de quelques micromètres.

4.5 Couleur

Les coordonnées colorimétriques des mortiers de référence dans l'espace CIELab ont été mesurées à l'aide du spectro-gonio-photo-colorimètre en 10 points différents. Le tableau 4.3 présente les résultats des mesures.

	L^*	a^*	b^*
Acier	$94,1 \pm 0,2$	$-1,2 \pm 0,0$	$4,4 \pm 0,2$
PVC	$88,0 \pm 0,3$	$-0,8 \pm 0,2$	$5,4 \pm 0,5$

Tab. 4.3 – *Coordonnées colorimétriques des mortiers de référence*

De manière générale, la couleur d'un béton ou d'un mortier dépend directement de celle du ciment et des additifs minéraux les plus fins. Les autres paramètres, tels que le ratio E/C, la présence d'adjuvants ou encore le taux d'hydratation ont une influence plus ou moins marquée sur la clarté des plaques, mais pas sur leur chromaticité [Woo 07]. En particulier, une augmentation de la quantité d'eau s'accompagne d'une augmentation de la clarté.

Les deux références, fabriquées avec le même ciment, ont des coordonnées chromatiques similaires, situées dans la partie jaune très faiblement saturée du plan chromatique. En revanche, la référence acier a une clarté supérieure à celle de la référence PVC, ce qui peut s'expliquer par des différences dans la quantité d'eau contenue dans la peau du béton : les coffrages très lisses, comme le PVC, ont tendance à favoriser la formation d'un film d'eau à l'interface mortier / coffrage [Mar 07b, Che 12], et donc à réduire la quantité d'eau en surface du mortier, ce qui entraîne une clarté plus faible.

5 Caractérisation des plaques de mortier colorées

5.1 Répartition des pigments à la surface du mortier

Les plaques de mortier et de coulis colorées présentent des degrés variables d'homogénéité de couleur, immédiatement visibles à l'œil nu. Le niveau d'homogénéité de la couleur peut être quantifié à l'aide des analyses colorimétriques, en considérant la moyenne des écarts-types σ_a , σ_b et σ_L obtenus sur dix mesures des coordonnées dans l'espace CIELab. Par exemple, la figure 5.1 présente deux plaques de mortier coffrées dans les mêmes conditions (coffrage vertical en acier) avec deux agents décoffrants différents (B_{90} pour la plaque de gauche, eau pour la plaque de droite). La plaque de gauche, très homogène, est caractérisée par un faible écart-type sur la mesure de a^* , b^* et L^* , tandis que celle de droite, très hétérogène, présente un écart-type élevé.

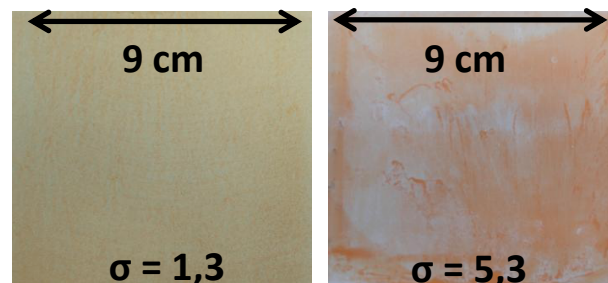


Figure 5.1 – Deux plaques de mortier coffrées verticalement avec 10% de pigments orange dans deux agents décoffrants différents. À gauche : B_{90} . À droite : Eau.

Les hétérogénéités de couleur sont bien sûr intéressantes à considérer d'un strict point de vue applicatif. Mais dans le cadre de la thèse, elles sont surtout susceptibles de fournir des informations précieuses sur les mécanismes qui surviennent à l'interface mortier / coffrage pendant la mise en oeuvre.

Pour comprendre à quels phénomènes sont dues les hétérogénéités observées, il convient de séparer le cas d'un coffrage vertical du cas d'un coffrage horizontal.

5.1.1 Cas d'un coffrage vertical

Dans le cas d'un coulage vertical dans un coffrage acier, les hétérogénéités dans la répartition des pigments peuvent avoir deux origines : l'étape d'application de l'agent décoffrant sur la plaque d'acier et l'étape de coulage du mortier.

5.1.1.1 Défauts dus à l'application de l'agent décoffrant

- *Traces d'application* : L'outil utilisé pour appliquer l'agent décoffrant laisse des traces sur le film de pigments. Dans le cas du chiffon, il s'agit de rayures qui suivent la direction d'étalement (figure 5.2 a). Dans le cas du racleur, il s'agit d'irrégularités au niveau des contours de la zone d'application (traces laissées par les bords du racleur, excès de solution accumulé au bas de la plaque, figure 5.2 b).

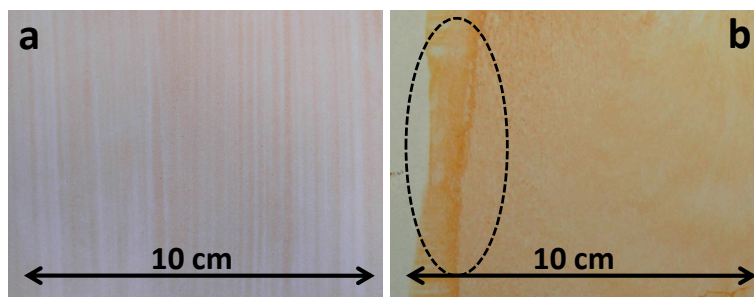


Figure 5.2 – Exemples de plaques de mortier présentant des traces d'application. **a** : mortier, solution B_{10} , pigment orange, application au chiffon. **b** : mortier, solution B_{10} , pigment orange, application au racleur.

- *Défauts liés à la dispersion des pigments* : Si les pigments sont mal dispersés dans l'agent décoffrant, ils vont également être mal dispersés à la surface de la plaque d'acier. À l'échelle microscopique, leur répartition sur la plaque de mortier sera identique à leur répartition au sein du liquide, à condition que l'étape de coulage n'ait pas perturbé le film d'agent décoffrant (figure 5.3).

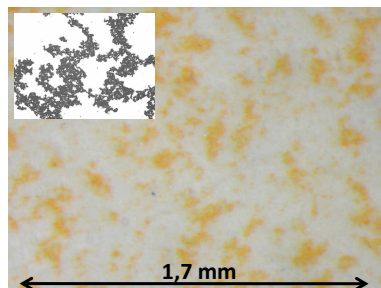


Figure 5.3 – Image principale : Observation à la loupe binoculaire d'une plaque de mortier coffrée verticalement avec la solution B_1 et le pigment orange. Image secondaire : mélange B_1 / pigment orange observé au microscope optique. L'échelle est la même pour les deux images.

À l'échelle macroscopique, une dispersion instable des pigments au sein du liquide se traduit par des accumulations de pigments dans certaines zones, soit de façon organisée (rayures orientées dans la direction d'application, figure 5.4 a), soit de façon très aléatoire (figure 5.4 b).

Les défauts liés à la dispersion des pigments dépendent de la nature du pigment et de l'agent décoffrant utilisé. Dans le cas du pigment rouge, de granulométrie plus fine et plus facilement dispersé dans la plupart des solutions testées, les films sont globalement homogènes, sauf dans le cas de l'huile où des amas de pigments sont visibles. Dans

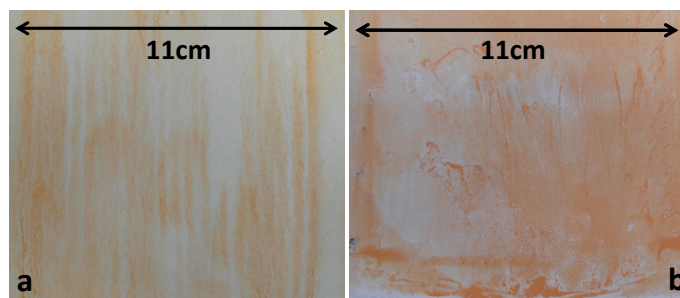


Figure 5.4 – Exemples de plaques de mortier présentant des défauts de dispersion des pigments. **a** : mortier, solution C_{10} , pigment orange, application au racleur. **b** : mortier, eau, pigment orange, application au racleur.

le cas du pigment orange, le film d'agent décoffrant présente une homogénéité satisfaisante pour l'huile et la solution D_{10} , ainsi que pour les solutions B_5 à B_{90} (figure 5.5).

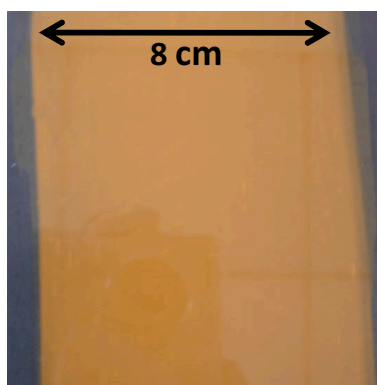


Figure 5.5 – Plaque d'acier après application au racleur de la solution B_{90} avec 10% de pigments orange.

- *Écoulement le long de la plaque* : Après application de l'agent décoffrant, la plaque d'acier est placée à la verticale dans les boîtes en bois. La solution de décoffrage et les pigments sont alors susceptibles de couler vers le bas, induisant soit la présence de défauts localement (figure 5.6 a), soit l'accumulation de pigments en bas de la plaque (figure 5.6 b).

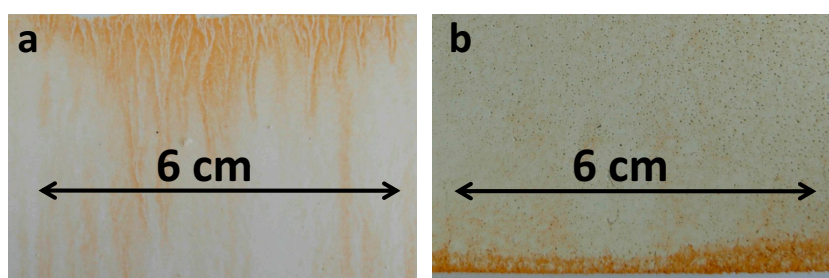


Figure 5.6 – Exemples de plaques de mortier présentant des défauts d'écoulement. **a** : mortier, solution C_{10} , pigment orange, application au racleur. **b** : mortier, solution B_{90} , pigment orange, application au racleur.

Les défauts liés à l'écoulement de l'agent décoffrant le long de la plaque de mortier ont été observés pour les solutions les moins visqueuses (B_1 et C_{10}). Dans le cas de l'eau, pourtant peu visqueuse, aucun écoulement ne se produit car le liquide a le temps de sécher avant que les plaques ne soient placées à la verticale. L'application au racleur de solutions très pigmentées ($> 10\%$) favorise la présence de défauts d'écoulement. À l'inverse, à quantité de pigments égale, l'application au chiffon les supprime totalement.

5.1.1.2 Défauts d'homogénéité dus au coulage

- *Déformation du film d'agent décoffrant* : Les déformations induites par l'étape de coulage présentent toujours le même aspect. Le film d'agent décoffrant est étiré par un mouvement convectif qui part du centre de la plaque d'acier et se déploie vers les bords, soit localement, soit, dans les cas les plus extrêmes, sur la totalité de la plaque. Dans ces cas-là, l'agent décoffrant est entièrement retiré de son support et chassé vers les extrémités (figure 5.7).

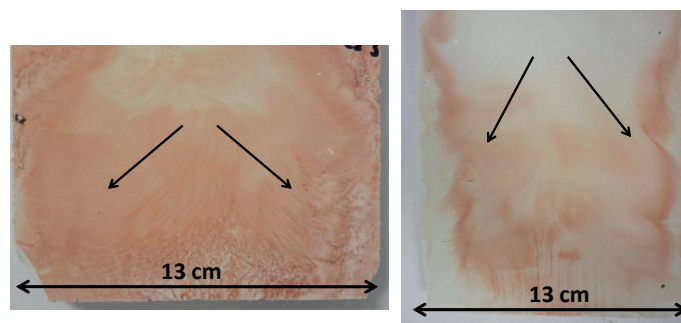


Figure 5.7 – Exemples de plaques de coulis présentant des déformations du film d'agent décoffrant. **a** : solution B_{50} , pigment rouge, application au racleur. **b** : solution B_{10} , pigment rouge, application au racleur.

Les défauts liés à la déformation du film d'agent décoffrant par le coulage sont minimes dans le cas du mortier, pour lequel la zone colorée est le décalque exact de l'agent décoffrant (figure 5.8). En revanche, pour les coulis, une déformation du film est systématiquement observée, quels que soient l'agent décoffrant et le pigment utilisé.

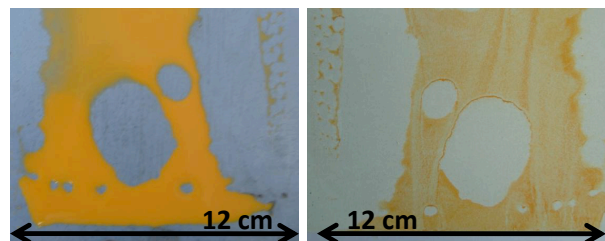


Figure 5.8 – À gauche : plaque d'acier après application au racleur d'eau avec 10% de pigments orange. À droite : plaque de mortier correspondante. Le démouillage de la solution sur l'acier est dû à un mauvais dégraissage de la plaque.

- *Formations de zones* : Certaines plaques de mortier présentent après décoffrage deux zones distinctes d'aspect très différents, indépendantes de la façon dont l'agent décoffrant a été réparti sur le coffrage. Les caractéristiques de ces zones, dont l'existence

semble complètement aléatoire, se retrouvent systématiquement sur les deux faces d'une même plaque de mortier, même si des agents décoffrants différents ont été utilisés (figure 5.9). La formation de ces zones ne dépend pas donc pas des propriétés de l'agent décoffrant, mais de la façon dont le mortier été coulé dans le coffrage.

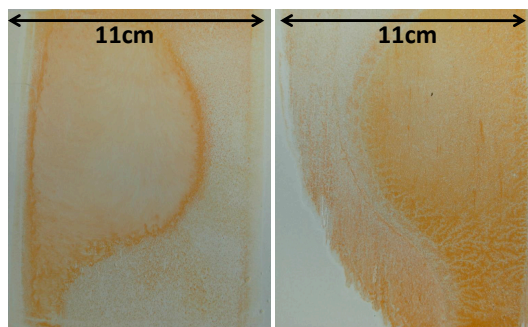


Figure 5.9 – Exemples de plaques de mortier présentant des zones d'aspect différents. Les deux images représentent le recto et le verso de la même plaque. **a** : solution B_5 , pigment orange, application au racleur. **b** : solution B_{10} , pigment orange, application au racleur.

- *Démouillage des pigments* : Dans le cas du système huile / pigment orange, un défaut particulier a été observé, qui ne se retrouve sur aucune autre plaque. Au contact du mortier frais, les pigments semblent s'être démouillés pour former un réseau de fines lignes colorées (figure 5.10).

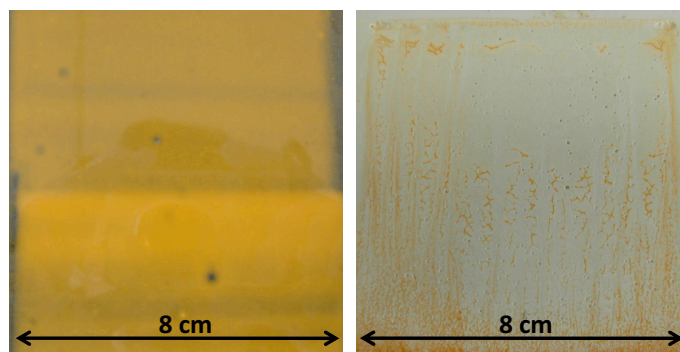


Figure 5.10 – À gauche : plaque d'acier après application au racleur d'huile avec 10% de pigments orange. À droite : plaque de mortier correspondante.

5.1.2 Cas d'un coffrage horizontal

Dans le cas d'un coulage dans un moule PVC horizontal, la répartition des pigments est contrôlée par la façon dont le mortier les étale sur le fond du moule en s'écoulant. Les défauts de répartition peuvent être de plusieurs natures :

- La quantité de solution décoffrante introduite n'est pas suffisante pour couvrir la totalité de la plaque (figure 5.11).

- L'impact du mortier sur le moule est visible au niveau du point de coulage (figure 5.12).



Figure 5.11 – Plaque de mortier coffrée horizontalement, solution C_{10} , 10% de pigments rouges.

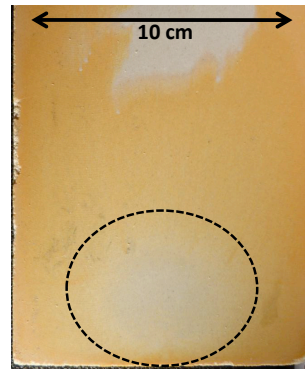


Figure 5.12 – Plaque de mortier coffrée horizontalement, solution B_1 , 10% de pigments orange.

- Le mécanisme d'étalement de l'agent décoffrant induit des hétérogénéités dans la répartition des pigments (figure 5.13).



Figure 5.13 – Plaque de mortier coffrée horizontalement, solution A_{10} , 10% de pigments rouges.

Contrairement au cas du coffrage vertical, les défauts d'homogénéité sont difficiles à contrôler, car ils dépendent essentiellement de la façon dont le mortier s'écoule dans le moule (vitesse, régularité, etc.), paramètre qui dépend lui-même des gestes de l'opérateur et qui est difficilement reproductible avec précision.

Néanmoins, lorsque les pigments sont correctement dispersés dans l'agent décoffrant et que le coulage se fait précautionneusement, il est possible d'atteindre d'excellents niveaux d'homogénéité de la couleur (figure 5.14).

5.1.3 Comparaison entre coffrage vertical et coffrage horizontal

De manière générale, les écart-types sur les mesures des coordonnées colorimétriques montrent que les agents décoffrants qui induisent de fortes hétérogénéités en coulage vertical induisent de faibles hétérogénéités en coulage horizontal, et vice-versa (figure 5.15). On notera que les écart-types ne prennent pas en compte la présence de zones non colorées, mais

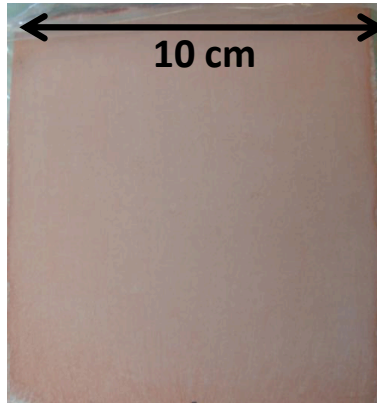


Figure 5.14 – Plaque de mortier coffrée horizontalement, solution E_{10} , 10% de pigments rouges.

uniquement les hétérogénéités de couleur au sein des zones colorées.

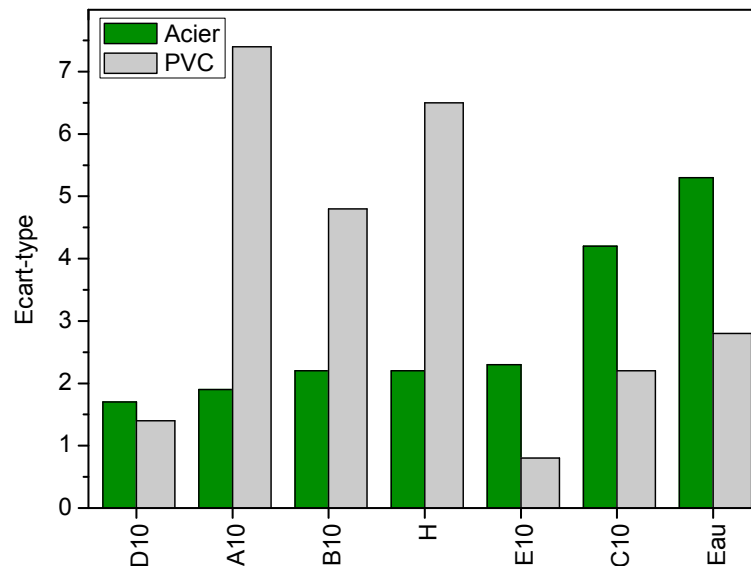


Figure 5.15 – Ecart-type σ sur les mesures colorimétriques en fonction de l'agent décoffrant pour des plaques de mortier coffrées verticalement (acier) et horizontalement (PVC).

5.2 Quantité de pigments transférés

5.2.1 Profondeur d'analyse en PIXE des plaques pigmentées

Les analyses PIXE sur les plaques colorées se font dans les mêmes conditions que pour les mortiers de référence : quatre analyses sur quatre points différents, mêmes conditions expérimentales, mêmes éléments pris en compte pour la quantification.

On note $\%_p$ la concentration massique en pigments mesurée par PIXE. Pour le pigment rouge, $\%_p$ est égal à la concentration massique en oxyde de fer Fe_2O_3 . Pour le pigment orange, $\%_p$ est égal à la somme des concentrations massiques en oxydes de titane TiO_2 ,

d'étain SnO_2 et de zinc ZnO .

Comme toute méthode analytique, la méthode PIXE ne mesure pas directement des concentrations, mais des quantités. Le pigment étant réparti inégalement sous la surface du mortier, la transposition en concentration n'a de sens qu'en faisant l'hypothèse que l'analyse se fait systématiquement sur la même profondeur. Si une quantité importante de pigment se trouve en surface de l'échantillon, elle est susceptible de modifier la profondeur de pénétration des protons incidents ainsi que la profondeur d'échappement des rayons X.

Afin d'évaluer l'influence des pigments sur la profondeur d'analyse, on se place dans le cas critique où les pigments seraient transférés en intégralité et de façon homogène, et formeraient une couche continue à la surface du mortier.

On note ρ_p la masse volumique du pigment, ρ_l celle de l'agent décoffrant, H_l l'épaisseur d'agent décoffrant appliqué et X la proportion de pigments dans l'agent décoffrant.

Si les pigments étaient transférés intégralement en surface, ils formeraient une couche d'épaisseur H_p telle que :

$$H_p = \frac{H_l}{1 + \frac{\rho_p}{X\rho_l}}$$

Le tableau 5.1 fournit la valeur de H_p pour le pigment orange dans les différents systèmes étudiés, en prenant $\rho_l = 1 \text{ kg/m}^3$ et $\rho_p = 4000 \text{ kg/m}^3$. Les valeurs pour le pigment rouge sont sensiblement identiques ($\rho_p = 5000 \text{ kg/m}^3$).

	$H_l = 10 \text{ } \mu m$	$50 \text{ } \mu m$
$X = 0,01$	0,02	0,12
$X = 0,05$	0,12	0,61
$X = 0,1$	0,24	1,21
$X = 0,2$	0,47	2,38
$X = 0,3$	0,69	3,48

Tab. 5.1 – Épaisseur théorique en micromètres de la couche de pigments en surface des mortiers s'ils étaient transférés intégralement et de façon homogène

Ces épaisseurs de couche, purement théoriques, ne sont pas réalistes étant donné la granulométrie des pigments. Elles illustrent simplement le fait que dans le cas le plus critique, les protons incidents et les rayons X n'ont pas plus de quelques micromètres de pigments à traverser.

Les simulations SRIM montrent que cela n'affecte pas du tout la profondeur de pénétration des protons.

La figure 5.16 présente la longueur d'atténuation des rayons X dans l'oxyde de fer et l'oxyde d'étain.

La présence d'une couche de pigments de quelques micromètres de pigments en surface, que ce soit des pigments rouges ou orange, ne devrait pas réduire la profondeur d'analyse du calcium (raie à $3,8 \text{ keV}$). En revanche, le signal du silicium ($1,8 \text{ keV}$) est rapidement atténué par la couche de pigments, et n'est donc analysé qu'en surface du mortier. Les résultats des

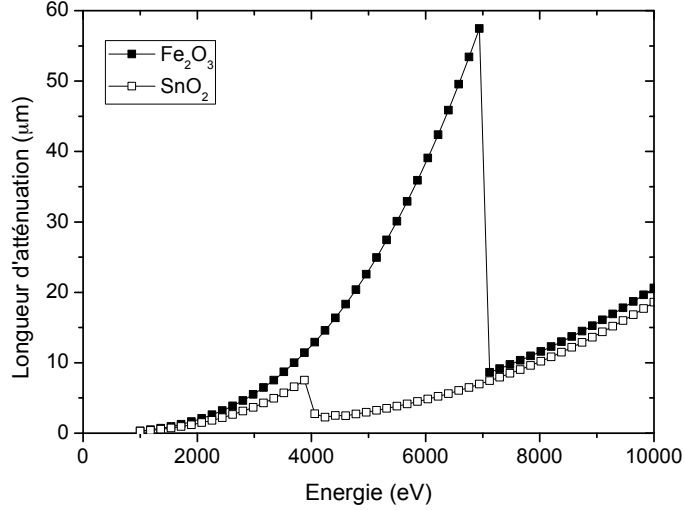


Figure 5.16 – Longueur d'atténuation de rayons X dans l'oxyde de fer et l'oxyde d'étain

analyses confirment cette prévision : le ratio CaO/SiO_2 , normalement inférieur à 2, augmente jusqu'à 5 pour des valeurs de $\%_p$ élevées.

5.2.2 Concentration massique théorique de pigment

Afin d'évaluer la qualité du transfert des pigments, on propose cette fois de calculer la concentration massique théorique que l'on devrait mesurer en PIXE si tous les pigments étaient transférés intégralement et de façon homogène.

En plus des notations définies au paragraphe précédent, on note ρ_m la masse volumique du mortier, H_a la profondeur d'analyse en PIXE, m_p la masse de mortier analysée et m_p la masse de pigments appliquée sur le coffrage sur la surface analysée. On a alors :

$$m_p = \frac{H_l}{\frac{1}{\rho_p} + \frac{1}{X \cdot \rho_l}}$$

La masse de mortier dans le volume analysée en PIXE par unité de surface vaut :

$$m_m = H_a \times \rho_m$$

Donc finalement, si la totalité des pigments était transférée, le pourcentage massique analysée en PIXE serait :

$$\%_p = \frac{m_p}{m_p + m_m} \times 100$$

Soit finalement :

$$\%_p = \frac{1}{1 + \frac{H_a \cdot \rho_m}{H_l} \left(\frac{1}{\rho_p} + \frac{1}{X \cdot \rho_l} \right)} \times 100$$

Le tableau 5.2 fournit la quantité théorique de pigments orange mesurée en PIXE pour différentes concentration et différentes épaisseurs de films. On considère que $H_a = 20 \mu m$, et $\rho_m = 2400 kg/m^3$. Là encore, les valeurs pour les pigments rouges sont du même ordre.

	$H_l = 10 \mu m$	$50 \mu m$
$X = 0,01$	0,21	1,03
$X = 0,01$	1,02	4,89
$X = 0,01$	1,99	9,23
$X = 0,01$	3,82	16,5
$X = 0,01$	5,49	22,5

Tab. 5.2 – Pourcentage massique théorique de pigments orange mesuré par PIXE pour différentes proportions de pigments dans l'agent décoffrant et deux épaisseurs de film

5.2.3 Influence de la nature de l'agent décoffrant

La figure 5.17 présente le pourcentage massique moyen mesuré par PIXE sur une série d'échantillons coffrés dans les mêmes conditions (mortier coffré verticalement, agent décoffrant appliqué au racleur) avec différents agents décoffrants contenant 10% de pigments orange. La ligne horizontale matérialise le pourcentage massique théoriquement mesuré si les pigments étaient transférés en intégralité et de façon homogène du coffrage vers le mortier, tel que calculé au paragraphe précédent.

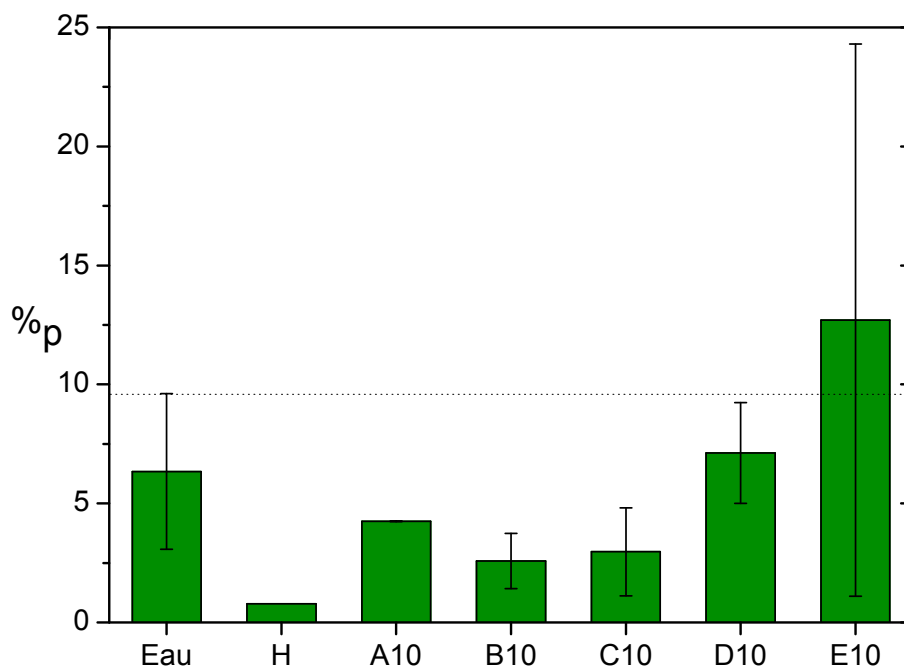


Figure 5.17 – Pourcentage massique moyen en pigments mesuré par PIXE sur une série d'échantillons coffrés dans les mêmes conditions avec des agents décoffrants différents

À part pour la solution E_{10} , les pourcentages massiques en pigment mesurés sont inférieurs aux pourcentages théoriques. Deux phénomènes peuvent être à l'origine de cette différence :

- Comme mentionné dans la section précédente, les films d'agent décoffrant ont tendance à s'écouler vers le bas lorsque les plaques sont placées à la verticale, entraînant une perte de matière.
- Les pigments n'ont pas été transférés intégralement du coffrage vers le mortier.

Afin de déterminer, pour chaque agent décoffrant, quel phénomène prédomine, on propose d'observer les plaques d'acier avant coulage du mortier frais et après décoffrage du mortier durci. Les résultats des observations sont présentées dans le tableau 5.3. La première colonne du tableau présente le ratio $\%_p$ mesuré / $\%_p$ théorique.

En l'absence de technique de caractérisation adaptée disponible sur les lieux de coffrage des mortiers, la présence de résidus de pigments est évaluée qualitativement par examen visuel des plaques d'acier après décoffrage (figure 5.18).

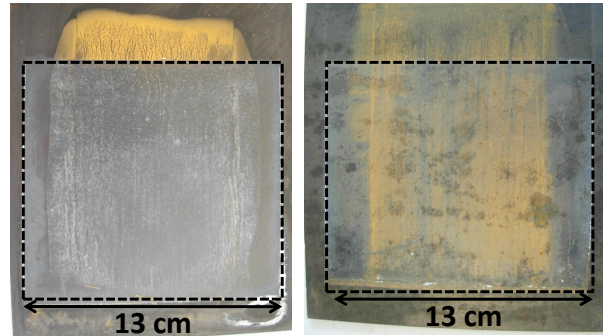


Figure 5.18 – Deux exemples de résidus sur les plaques d'acier après décoffrage du mortier. À gauche : pas de résidus (C_{10}). À droite, résidus importants (A_{10}).

Le signe + indique la présence de résidus, le signe - l'absence de résidus. De la même façon, la présence d'un écoulement au moment du redressage des plaques est estimée qualitativement, le signe + désignant la présence d'un écoulement et le signe - l'absence d'écoulement.

	Ratio	Écoulement	Résidus
Eau	0,7	-	+
H	0,1	+	++
A_{10}	0,5	-	++
B_{10}	0,3	-	++
C_{10}	0,3	+	-
D_{10}	0,7	-	++
E_{10}	1,3	-	++

Tab. 5.3 – Évaluation qualitative de la présence d'un écoulement au moment de la mise à la verticale et de la présence de résidus de pigments sur le coffrage

Ces observations qualitatives permettent de hiérarchier les agents décoffrants selon leur capacité à transférer les pigments du coffrage vers le mortier : le meilleur candidat est le produit C_{10} , pour lequel aucun résidu n'est visible sur l'acier. L'écart important par rapport à la valeur théorique dans le cas de C_{10} n'est pas dû à des problèmes de transfert, mais au fait que le produit, peu visqueux, s'écoule beaucoup le long de la plaque. Par ailleurs, nous verrons dans la suite que dans ce cas particulier, certains pigments sont situés au-delà de la profondeur d'analyse en PIXE et ne sont donc pas quantifiés.

Ensuite, parmi les produits ne s'écoulant peu ou pas mais présentant des résidus, la qualité du transfert décroît dans l'ordre suivant : $D_{10} > Eau > A_{10} > B_{10}$.

Finalement, l'huile est le moins bon candidat pour le transfert des pigments.

La solution E_{10} , seul produit pour lequel $\%_p$ mesuré est supérieur à $\%_p$ théorique, semble être un excellent candidat pour garantir le transfert des pigments. En réalité, l'examen de la plaque de mortier et de la plaque d'acier après décoffrage révèle que les pigments se sont agglomérés en gros amas, ce qui explique l'écart-type important sur la mesure de $\%_p$: les mesures sur les amas donnent des valeurs élevées, les mesures ailleurs sur le mortier donnent des valeurs très basses. Au niveau des amas de pigments, on observe d'importants résidus sur le coffrage. Si en moyenne la quantité de pigments est plus élevée que sur les autres échantillons, en réalité le transfert ne s'est pas fait correctement.

5.2.4 Influence de la quantité de tensioactif

La figure 5.19 présente le pourcentage moyen de pigments mesuré en PIXE sur une série d'échantillons coffrés dans les mêmes conditions (mortier coffré verticalement, agent décoffrant contenant 10% de pigments orange appliqué au racleur) avec différentes proportions de tensioactif B dans l'eau.

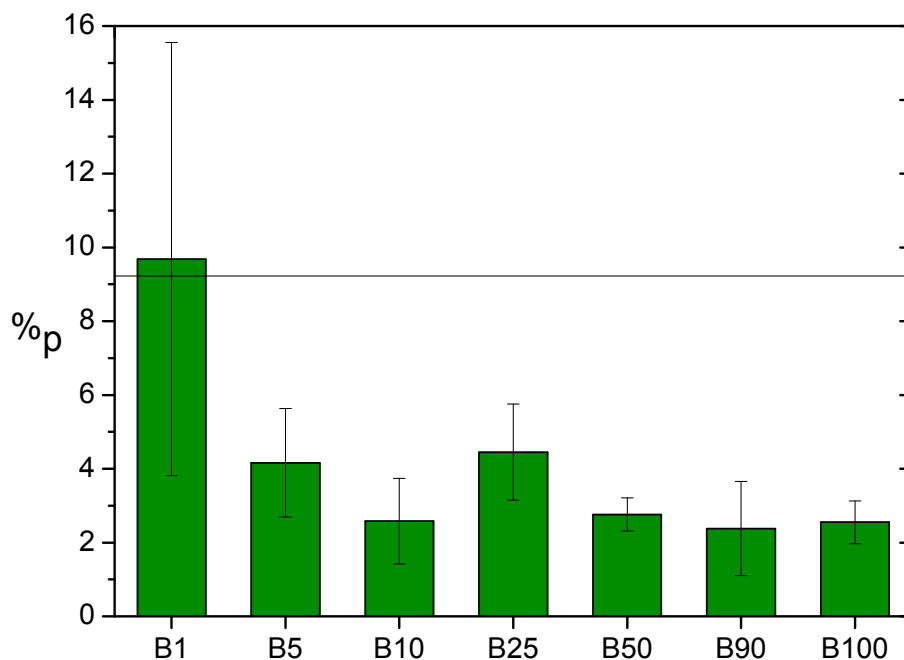


Figure 5.19 – Pourcentage massique moyen de pigments mesuré en PIXE sur une série d'échantillons coffrés dans les mêmes conditions avec des proportions de tensioactif B dans l'eau variables.

La solution B_1 constitue un bon candidat pour transférer les pigments vers le mortier, malgré de fortes hétérogénéités de répartition surfacique.

En revanche, les autres solutions se comportent comme B_{10} en terme de transfert, avec d'importants résidus sur les coffrages.

Il est intéressant néanmoins de constater que même la solution B_{50} , extrêmement visqueuse, est capable de transférer au moins une partie des pigments vers le mortier.

5.2.5 Influence de la quantité d'agent décoffrant appliqué

La figure 5.20 présente le pourcentage massique moyen mesuré par PIXE sur une série d'échantillons coffrés dans les mêmes conditions (mortier coffré verticalement, agent décoffrant B_{10} contenant 10% de pigments orange) avec deux modes d'application de la solution de décoffrage différents.

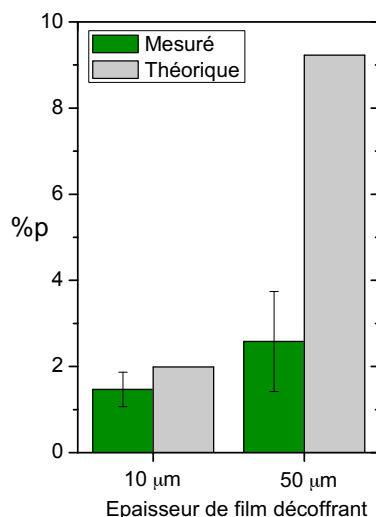


Figure 5.20 – Pourcentage massique moyen de pigments mesuré en PIXE sur une série d'échantillons coffrés dans les mêmes conditions avec des modes d'application de l'agent décoffrant différents.

Lorsque l'épaisseur de film diminue, la proportion de pigments laissée sur le coffrage diminue également.

5.2.6 Influence de la nature du pigment

La nature du pigment n'a pas d'influence notable sur les quantités de pigments mesurés en PIXE.

5.2.7 Influence de la quantité de pigments

La figure 5.21 présente le pourcentage massique moyen mesuré par PIXE sur une série d'échantillons coffrés dans les mêmes conditions (mortier coffré verticalement, agent décoffrant B_{10} appliqué au chiffon) avec différentes proportions de pigments orange.

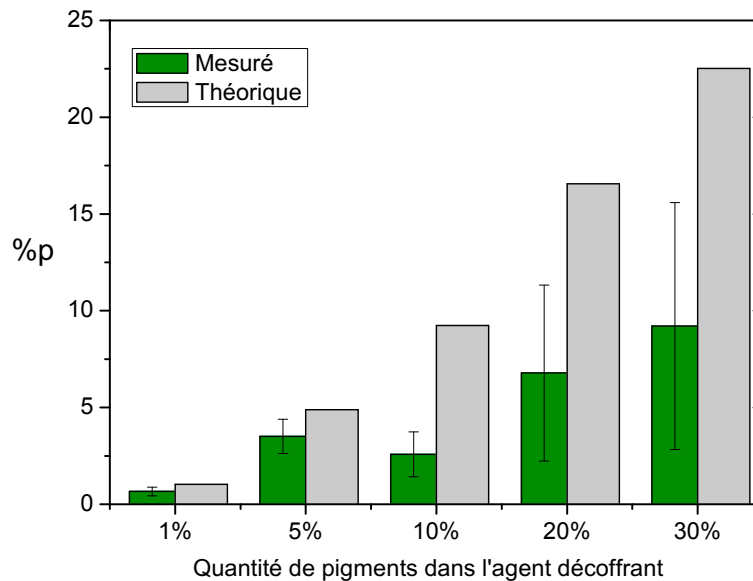


Figure 5.21 – Pourcentage massique moyen de pigments mesuré en PIXE sur une série d'échantillons coffrés dans les mêmes conditions avec des quantités de pigments différentes.

La quantité de pigments transférée sur les plaques de mortiers augmente avec la quantité de pigments introduite dans la solution de décoffrage. En revanche, plus l'agent décoffrant contient de pigments, plus la proportion de pigments perdue, soit par écoulement soit par transfert incomplet, est importante. Par ailleurs, les pigments transférés sont de plus en plus inégalement répartis à la surface du mortier, comme en témoigne l'évolution des écart-types.

5.2.8 Influence de la formulation du mortier

La nature du mortier ou du coulis n'a pas d'influence notable sur les quantités de pigments mesurés en PIXE.

5.2.9 Influence du mode de coulage

La figure 5.22 propose une comparaison de plaques de mortier coffrées avec les mêmes agents décoffrants, mais dans des configurations différentes, l'une à la verticale dans des plaques d'acier et l'autre à l'horizontale dans des plaques PVC.

La quantité de pigments mesurée sur les plaques coffrées horizontalement est une donnée difficile à exploiter dans la mesure où la quantité initiale de pigments versée dans les coffrages n'est pas connue, et peut varier aléatoirement d'un échantillon à l'autre (cf. section 2).

Aucun résidu de pigments n'est visible sur les plaques de PVC après décoffrage : l'excès de pigments est systématiquement chassé vers les bords du moule, et se retrouve par conséquent au verso des plaques de mortier (figure 5.23). L'importante quantité de pigments retrouvée au dos des plaques révèle que seule une faible proportion des particules introduites dans le coffrage est effectivement transférée vers la surface du mortier. Cette quantité, qui n'est contrôlée que par la façon dont le mortier étale la solution décoffrante lorsqu'il s'écoule, est presque systématiquement inférieure à la quantité mesurée sur les plaques coffrées verticalement.

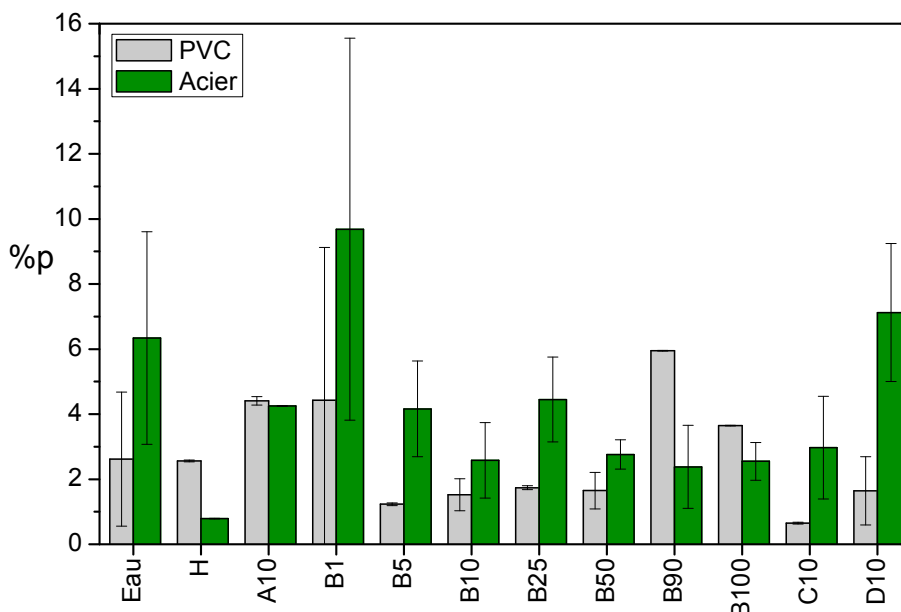


Figure 5.22 – Pourcentage massique moyen en pigments mesuré en PIXE pour deux séries d'échantillons coffrés dans deux configurations différentes

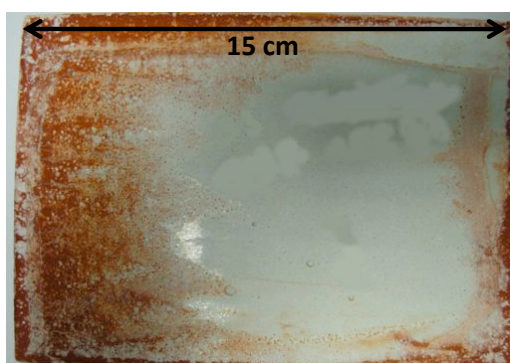


Figure 5.23 – Exemple de verso d'une plaque de mortier coffrée horizontalement et présentant un excès de pigments au niveau des bords

5.3 Répartition des pigments en profondeur

5.3.1 Morphologie des surfaces

Les observations à la binoculaire et au MEB révèlent que la morphologie générale des surfaces de mortiers est une combinaison de plusieurs morphologies de base :

- Les pigments peuvent former une couche continue à la surface du mortier, sans que les deux couches ne s'interpénètrent (figure 5.24 a). Dans le cas où le mortier présente une rugosité importante, la couche de pigment a tendance à suivre cette rugosité (figure 5.24 b).
- Les pigments peuvent former une couche discontinue à la surface du mortier (figure 5.25 a). Dans le cas où le mortier présente une rugosité importante, les pigments sont

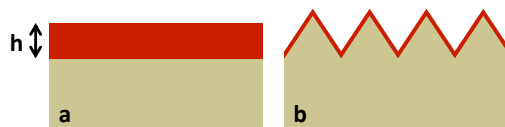


Figure 5.24 – Représentation schématique d’une couche continue de pigments à la surface d’un mortier lisse (a) ou rugueux (b)

localisés dans les creux de la rugosité (figure 5.25 b).

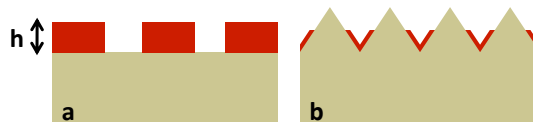


Figure 5.25 – Représentation schématique d’une couche discontinue de pigments à la surface d’un mortier lisse (a) ou rugueux (b)

- Les pigments sont dispersés au sein du mortier, formant une interphase d’épaisseur h (figure 5.26).

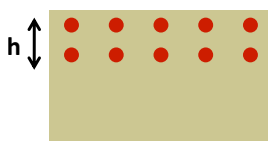


Figure 5.26 – Représentation schématique d’une interphase pigments / mortier.

La figure 5.27 propose une photographie à la binoculaire et une micrographie MEB d’échantillons présentant les configurations listées ci-dessus.

Les surfaces des mortiers présentent des aspects différents selon leur morphologie, cependant il n’est pas évident de distinguer, à l’œil ou la binoculaire, les échantillons pour lesquels les pigments sont en surface des échantillons pour lesquels les pigments sont correctement dispersés au sein du mortier.

On notera que sur les micrographies MEB présentées figures 5.27 et 5.28, les pigments ont été colorés artificiellement à l’aide du logiciel de traitement d’image ImageJ.

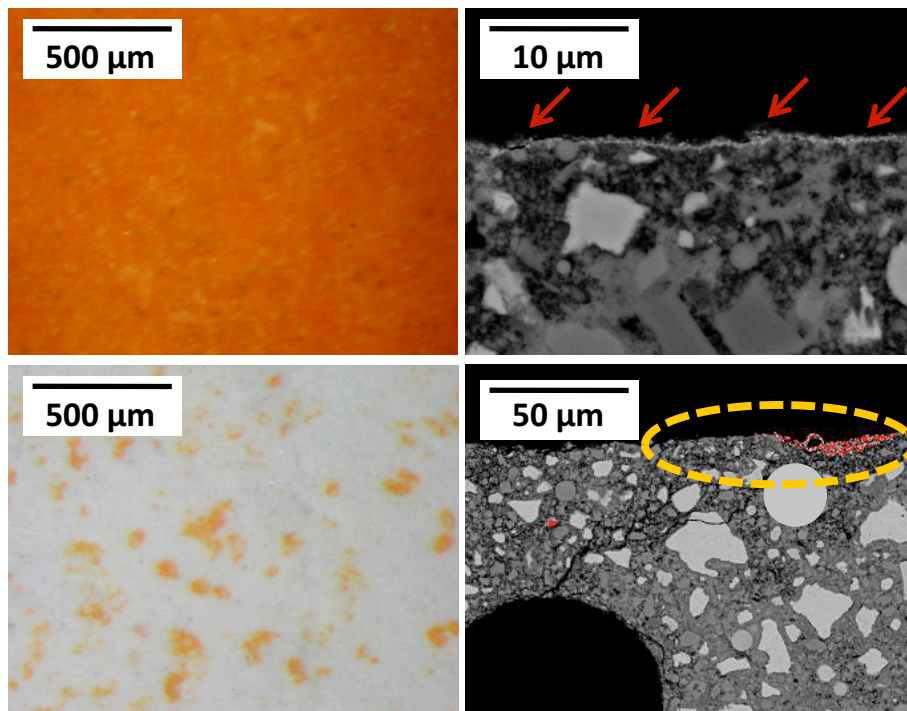


Figure 5.27 – Observations à la binoculaire et au MEB de mortiers présentant une couche continue ou discontinue de pigments en surface

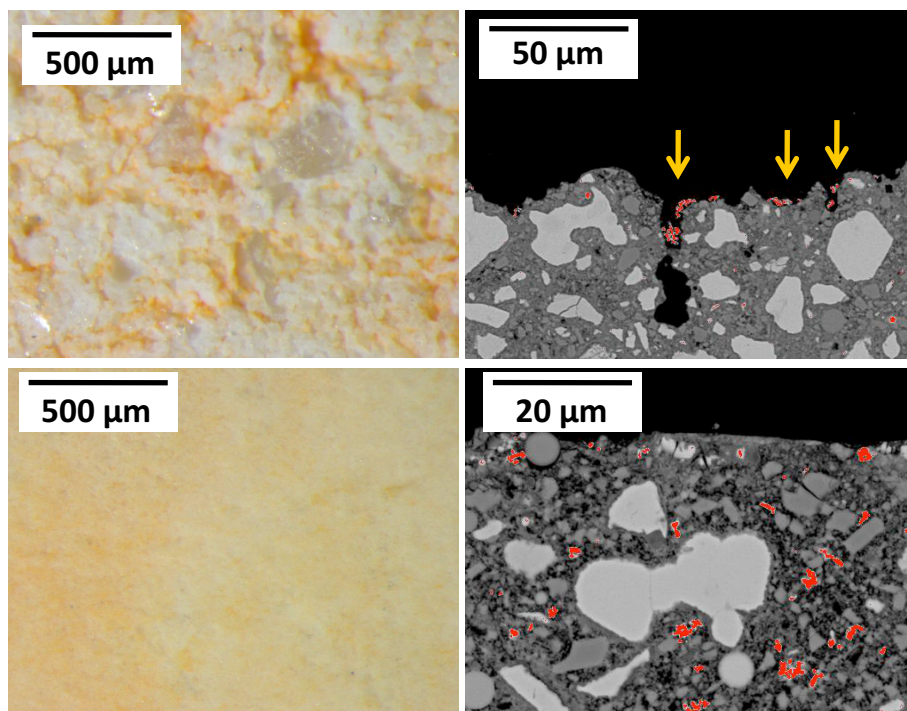


Figure 5.28 – Observations à la binoculaire et au MEB de mortiers présentant des pigments dans la rugosité ou dispersés dans le volume

5.3.2 Analyses RBS

5.3.2.1 Allure des spectres

Sur les spectres RBS, les différentes structures observées se traduisent par les caractéristiques suivantes :

- La présence d'une couche continue de pigments dans la zone d'analyse se traduit par un large pic des éléments constitutifs du pigments. Selon l'épaisseur de la couche, ce pic masque partiellement ou complètement les pics du calcium et du silicium, en les décalant vers les basses énergies. Le front de l'oxygène n'est pas affecté puisque l'élément est contenu aussi bien dans le mortier que dans le pigment. Ces spectres doivent être simulés avec une couche de mortier d'épaisseur infinie pour figurer le substrat et une couche d'épaisseur finie qui ne contient que les éléments constitutifs du pigment (figure 5.29 et tableau 5.4).

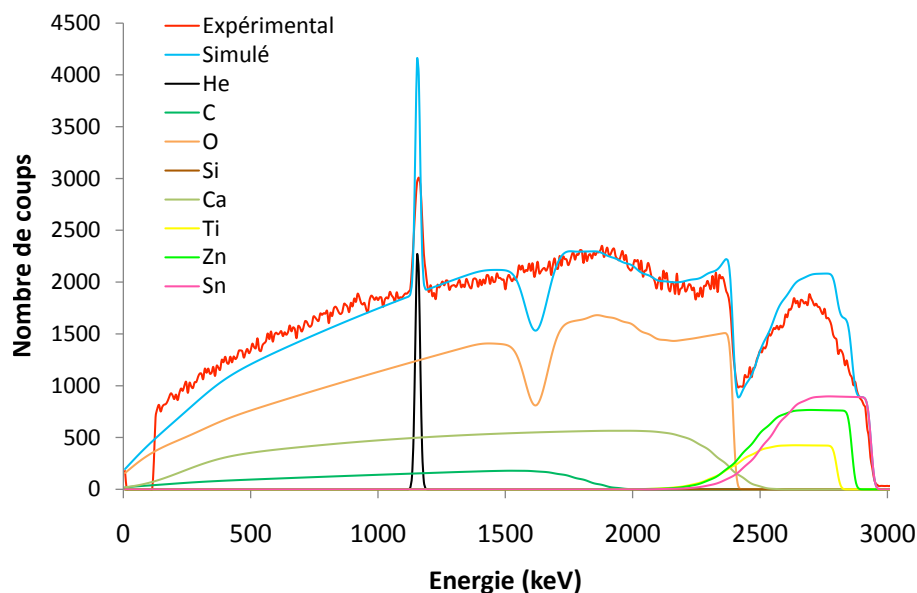


Figure 5.29 – Exemple de spectre RBS obtenu sur un échantillon de mortier coffré verticalement avec 10% de pigments orange dans l'eau

La présence d'hydrogène dans la simulation ne correspond pas à une réalité physique, mais permet de tenir compte de la porosité de l'échantillon. En effet, il n'est pas possible d'imposer à SIMNRA la présence de vide dans la cible. La particule incidente doit nécessairement rencontrer quelque chose pour intervenir dans le calcul. L'introduction d'hydrogène, qui a peu d'impact sur l'allure de la simulation, permet d'équilibrer artificiellement la composition de la cible virtuelle.

Par ailleurs, pour simuler correctement le front descendant des pics de pigments, une rugosité a été imposée à la couche de pigments. Le chiffre 30 000 dans le tableau 5.4 signifie que la couche de pigment possède une répartition en épaisseur, dont la largeur à mi-hauteur est de 30 000 *atomes/cm²*.

	Couche de surface	Substrat
Epaisseur ($at./cm^2$)	52 000	∞
Rugosité ($at./cm^2$)	30 000	-
<i>Ca</i>	-	14%
<i>Si</i>	-	-
<i>O</i>	49%	45%
<i>C</i>	-	5%
<i>Ti</i>	13,45%	-
<i>Zn</i>	13%	-
<i>Sn</i>	5,5%	-
<i>H</i>	19,05%	36%

Tab. 5.4 – Composition de la cible virtuelle utilisée pour la simulation du spectre de la figure 5.29

- Lorsque les pigments et le mortier forment une interphase, la surface en contact avec le faisceau est constituée majoritairement de mortier et minoritairement de pigments. Les spectres RBS ont le même aspect que pour le mortier de référence, mais avec cette fois un relief avant le front du calcium, qui correspond au pigment. La forme de ce relief varie selon la répartition du pigment en profondeur et, dans le cas de pigment multiéléments comme le pigment orange, selon la prédominance de l'un ou l'autre élément.

Le relief peut par exemple prendre la forme d'un pic bien défini, qui permet de simuler les spectres sans ambiguïté par une couche de mortier d'épaisseur infinie pour figurer le substrat, et une couche d'épaisseur finie constituée d'une certaine proportion de mortier et d'une certaine proportion de pigments (figure 5.30 et tableau 5.5).

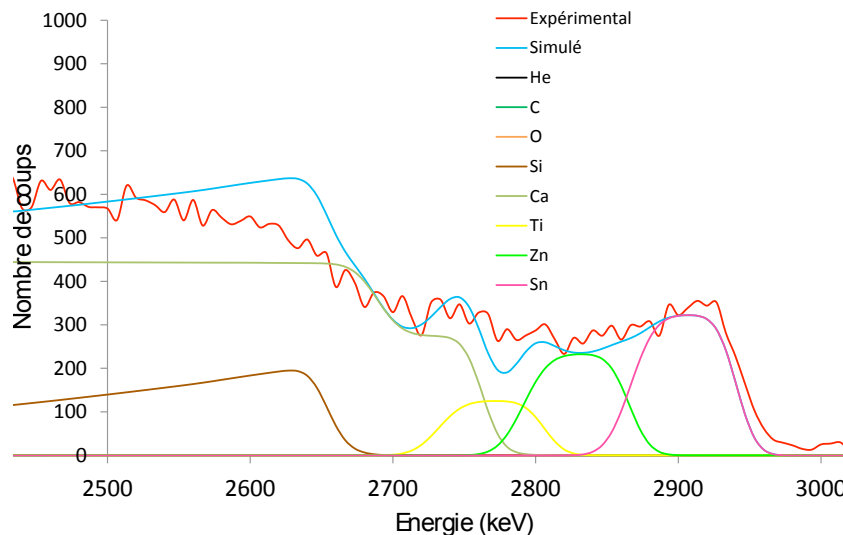


Figure 5.30 – Exemple de spectre RBS obtenu sur un échantillon de mortier coffré verticalement avec 10% de pigments orange dans l'eau

	Couche de surface	Substrat
Epaisseur ($at./cm^2$)	10 000	∞
Ca	13,2%	18,8%
Si	13,2%	11,5%
O	60,1%	57,7%
C	1%	12%
Ti	5%	-
Zn	5%	-
Sn	2,5%	-
H	-	-

Tab. 5.5 – Composition de la cible virtuelle utilisée pour la simulation du spectre de la figure 5.30

Dans d’autres cas, le relief prend la forme d’un palier constant, auquel cas la simulation peut poser problème. Dans le cas du pigment rouge, le front descendant du palier de fer est caché par les éléments de plus basse énergie, et sans informations supplémentaires il n’est pas possible de déterminer avec certitude les dimensions de la couche superficielle. À titre d’exemple, les figures 5.31 et 5.32 proposent deux simulations possibles du même spectre : les compositions de la couche superficielle sont identiques, mais les épaisseurs différentes (150 000 $at./cm^2$ à gauche et 10 000 $at./cm^2$ à droite).

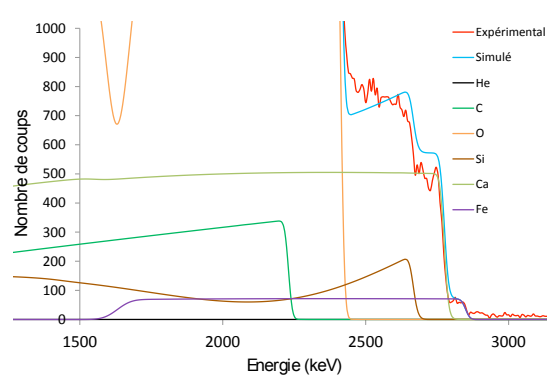


Figure 5.31 – Exemple 1 de simulation possible d’un spectre RBS obtenu sur un mortier coffré horizontalement avec 10% de pigments rouges dans la solution D_{10}

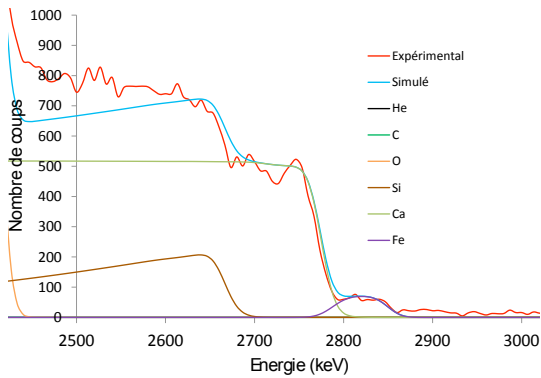


Figure 5.32 – Exemple 2 de simulation possible d’un spectre RBS obtenu sur un mortier coffré horizontalement avec 10% de pigments rouges dans la solution D_{10}

Dans le cas du pigment orange, la présence de 3 pics consécutifs pour figurer le pigment fournit des indices supplémentaires. Il est possible d’obtenir une simulation satisfaisante en composant les trois pics en forme de palier (figure 5.33 et tableau 5.6).

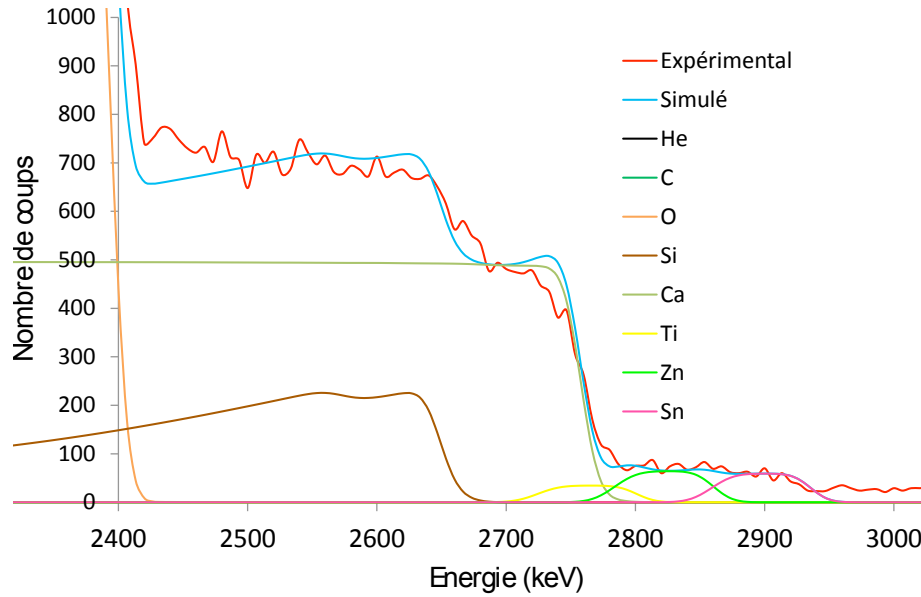


Figure 5.33 – Exemple 1 de simulation d'un spectre RBS obtenu sur un mortier coffré verticalement avec 10% de pigments orange dans la solution C_{10}

	Couche de surface	Substrat
Epaisseur ($at./cm^2$)	12 000	∞
<i>Ca</i>	15,4%	15%
<i>Si</i>	10%	11,5%
<i>O</i>	45%	45%
<i>C</i>	10%	10%
<i>Ti</i>	0,9%	-
<i>Zn</i>	0,9%	-
<i>Sn</i>	0,3%	-
<i>H</i>	17,5%	18,5%

Tab. 5.6 – Composition de la cible virtuelle utilisée pour la simulation du spectre de la figure 5.33

Cette solution présente deux défauts : la quantité de zinc est trop importante par rapport à la composition réelle du pigment mesurée en PIXE ($\%_{at.} Zn \approx \%_{at.} Sn$), et l'épaisseur de la couche superficielle est trop mince par rapport aux observations MEB (figure 5.34) (pour la conversion de la simulation en épaisseur de couche, on se reportera à la section suivante).

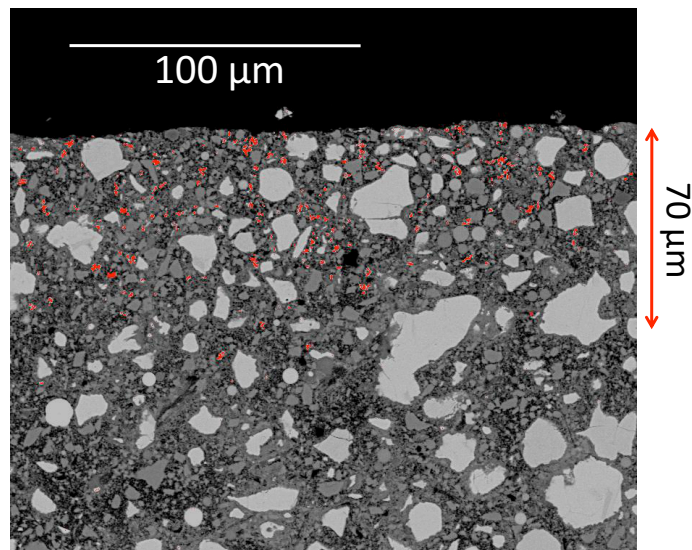


Figure 5.34 – Observation MEB d’une section polie d’un échantillon de mortier coffré verticalement avec 10% de pigments orange dans la solution C_{10}

En réalité, aussi bien pour le pigment rouge que pour le pigment orange, les observations MEB révèlent que lorsque le ou les éléments du pigment forment un palier sur les spectres RBS, les pigments sont présents sur des profondeurs supérieures à la profondeur d’analyse ($\approx 40 \mu m$). La solution en terme de simulation consiste donc à assimiler l’échantillon à une seule couche infinie constituée de pigments et de mortier (figure 5.35 et tableau 5.7). Cette solution ne pourrait pas être proposée sans l’appui des observations MEB, ce qui constitue une des limites de la RBS.

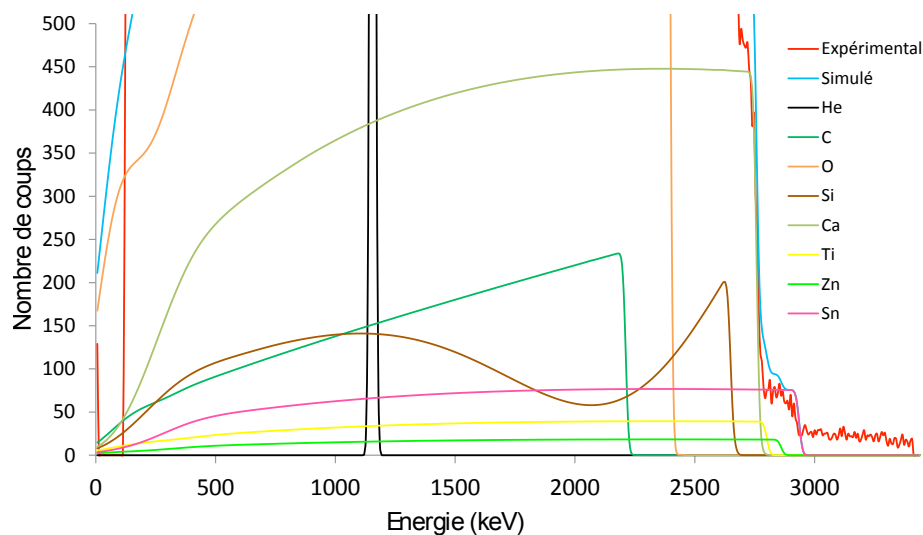


Figure 5.35 – Exemple 2 de simulation d’un spectre RBS obtenu sur un mortier coffré verticalement avec 10% de pigments orange dans la solution C_{10}

- Lorsque les pigments forment une couche discontinue à l’échelle de la zone analysée, le faisceau incident est confronté dès la surface à une certaine proportion de mortier et à une certaine proportion de pigments. Par conséquent, même si les deux phases ne sont pas mélangées, elles apparaissent sur les spectres RBS comme une seule couche

	Substrat
Epaisseur ($at./cm^2$)	∞
<i>Ca</i>	12%
<i>Si</i>	8%
<i>O</i>	45%
<i>C</i>	7%
<i>Ti</i>	0,9
<i>Zn</i>	0,2%
<i>Sn</i>	0,25%
<i>H</i>	26,69%

Tab. 5.7 – Composition de la cible virtuelle utilisée pour la simulation du spectre de la figure 5.35

constituée à la fois de mortier et de pigments, comme dans le cas d’une interphase. Cela signifie que la lecture des spectres RBS ne suffit pas à discriminer les échantillons pour lesquels les pigments sont situés immédiatement sous la surface des échantillons sur lesquels les pigments forment une couche discontinue en surface.

Cette discrimination peut être faite par observations MEB. Mais lorsque les observations MEB, complexes à mettre en œuvre, doivent être évitées, une autre solution consiste à réduire la zone analysée en RBS. Dans les exemples présentés ici, le faisceau balaye une zone de 1 mm^2 , ce qui est en général très suffisant pour inclure des hétérogénéités de répartition du pigment. En conduisant l’analyse sur un point fixe, la zone analysée est réduite au diamètre du faisceau (entre 30 et $50\text{ }\mu\text{m}$). Si les pigments sont en surface, on retrouve un spectre similaire à celui de la figure 5.29 et la différenciation devient possible. À titre d’exemple, la figure 5.36 propose deux spectres RBS de la même zone, l’un obtenu par balayage de la surface et l’autre par analyse d’un point fixe.

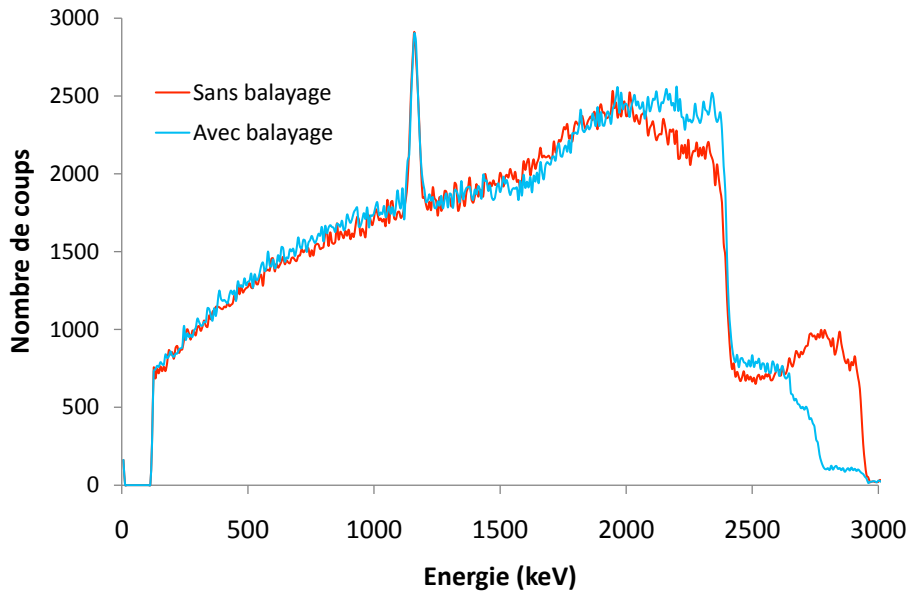


Figure 5.36 – Comparaison entre deux spectres RBS obtenus sur la même zone d’un échantillon de mortier coffré verticalement avec 10% de pigments orange dans la solution E_{10} , l’un avec balayage de la surface et l’autre sur un point fixe

- La présence d'une rugosité importante en surface de l'échantillon ne modifie pas l'allure générale des spectres, et ne peut donc pas être détectée par RBS. Par exemple, la figure 5.37 propose une micrographie de la section polie d'un échantillon particulièrement rugueux. Lorsque le faisceau de protons vient heurter la surface de cette zone, il rencontre une certaine quantité de mortier avant d'atteindre les pigments accumulés au fond des creux. Sur le spectre RBS, cela va se traduire par un profil très similaire à celui d'une interphase épaisse.

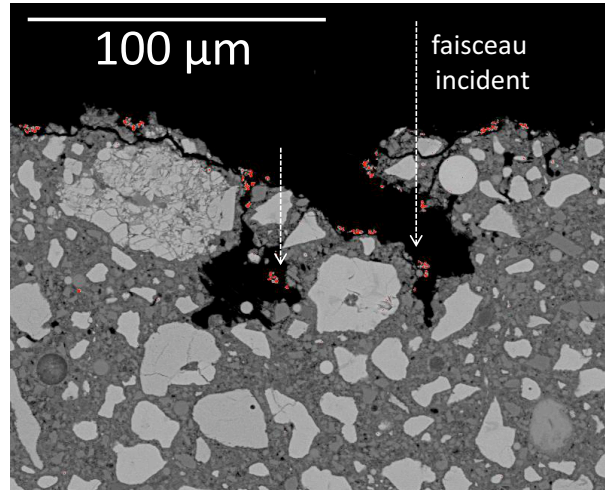


Figure 5.37 – Observation MEB d'une section polie d'un échantillon de mortier coffré verticalement avec 10% de pigments orange dans la solution B₅₀

5.3.2.2 Interprétation en épaisseurs de couche

La simulation des spectres RBS fournit deux données : le nombre d'atomes par unité de surface contenus dans chaque couche de l'échantillon, et la composition atomique des couches.

La conversion de ces données en épaisseur de couche nécessite de distinguer le cas où le pigment est en surface du cas où le pigment est en profondeur.

- Dans le cas où les pigments forment une couche superficielle, on note h_1 l'épaisseur de cette couche. Dans le cas simple où la couche est continue, on a :

$$h_1 = \frac{m_p}{\rho_p}$$

où m_p est la masse de pigments par unité de surface contenue dans la couche superficielle et ρ_p la masse volumique du pigment.

m_p peut être facilement calculée à partir des données de la simulation. Par exemple, dans le cas du pigment orange :

$$m_p = \frac{H \times (\%_{Ti} \cdot M_{Ti} + \%_{Sn} \cdot M_{Sn} + \%_{Zn} \cdot M_{Zn} + \%_{O} \cdot M_{O})}{N_a}$$

où H est l'épaisseur de la couche superficielle dans la simulation RBS (en $at./cm^2$), $\%_X$ la concentration en élément X dans la couche superficielle, M_X la masse molaire de l'élément X et N_a le nombre d'Avogadro.

La concentration en oxygène n'est pas lue directement dans la composition de la cible virtuelle, elle est calculée à partir des concentrations en titane, zinc et étain en considérant que le pigment est constitué de SnO_2 , ZnO et TiO_2 .

En appliquant ce calcul à l'exemple de la figure 5.29 (avec $\rho_p = 4000 \text{ kg/m}^3$), on obtient :

$$h_1 = 22 \text{ } \mu\text{m}$$

Ce résultat est cohérent avec la présence en surface de l'échantillon d'un amas de pigments.

- Dans le cas où les pigments forment une couche discontinue à l'échelle de la zone analysée, il est nécessaire d'introduire dans le calcul la proportion surfacique de pigment, notée S . On note h_2 l'épaisseur moyenne des morceaux de couche de pigments. Si la couche de pigments était continue, elle aurait une épaisseur h_1 . On a alors :

$$h_2 = \frac{h_1}{S}$$

soit

$$h_2 = \frac{m_p}{\rho_p \times S}$$

m_p étant obtenu de la même façon que précédemment.

La proportion surfacique S peut être calculée par analyse d'image à partir des photographies binoculaires des zones d'analyse, en utilisant la fonction "color threshold" du logiciel ImageJ et filtrant les zones les moins saturées. La figure 5.38 montre l'application de cette méthode à la zone dont l'analyse RBS est présentée figure 5.36.

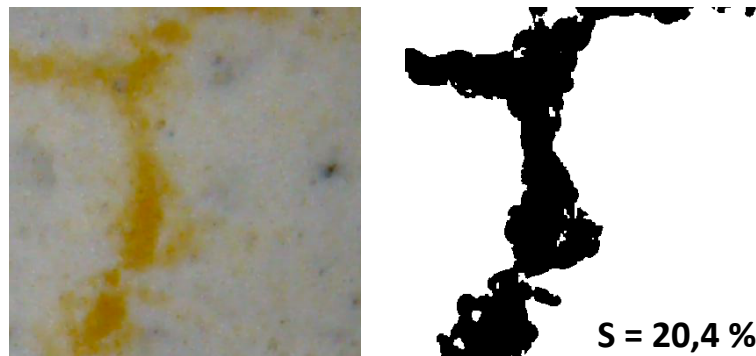


Figure 5.38 – Exemple de détermination de la proportion surfacique occupée par le pigment à l'aide du logiciel ImageJ

- Dans le cas où le pigment et le mortier forment une interphase, on note h_3 l'épaisseur de cette interphase. De la même façon que précédemment, on a :

$$h_3 = \frac{m_p}{\rho_p} + \frac{m_m}{\rho_m}$$

où m_p et m_m sont respectivement les masses de pigment et de mortier par unité de surface dans l'interphase et ρ_p et ρ_m les masses volumiques du pigment et du mortier.

En pratique, la concentration en pigment est très faible et peut être négligée dans le calcul : si les pigments formaient une ligne continue dans le mortier, elle ne serait que de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur.

La masse de mortier contenue dans la couche superficielle est calculée de la même façon que la masse de pigment, en considérant cette fois les éléments Ca , Si et O .

Par exemple, dans le cas de la figure 5.30, en considérant que $\rho_m = 2400 \text{ kg/m}^3$, on obtient :

$$h_3 = 1,09 \text{ } \mu\text{m}$$

Cette valeur est cohérente avec les observations MEB de l'échantillon analysé, qui montre des grains de pigments dispersés dans la toute première couche de mortier (figure 5.39).

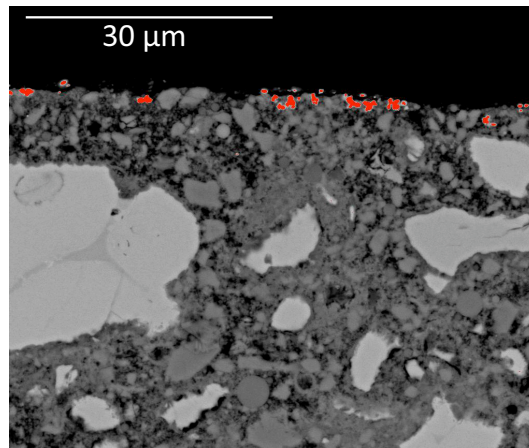


Figure 5.39 – Observation MEB d'une section polie de l'échantillon dont un spectre RBS est proposé figure 5.30

Finalement, si les pigments occupent une épaisseur supérieure à la profondeur d'analyse, il n'est pas possible de la calculer.

- Dans le cas où l'échantillon présente une configuration mixte, avec à la fois une interphase pigment / mortier et une couche continue de pigments en surface, seule la couche de surface apparaîtra sur les spectres RBS.

5.3.2.3 Résumé sur la RBS

Interprétée avec précaution, la RBS est une source d'information précieuse sur la structure des échantillons. Elle permet de savoir rapidement si les pigments sont restés en surface, ont pénétré faiblement ou ont pénétré profondément sous la surface du mortier – à condition d'avoir fait l'analyse sur une zone suffisamment homogène en terme de répartition surfacique. Elle ne permet pas en revanche de déterminer si un même échantillon possède à la fois des pigments en surface et en profondeur.

Si le pigment utilisé est suffisamment lourd et n'a pas pénétré trop profondément, il est possible de quantifier sa profondeur de pénétration. Au-delà de certaines profondeurs, le pic correspondant au pigment est masqué par les éléments plus légers, et la quantification n'est plus possible - seule une estimation basse peut-être donnée. Ce problème pourrait être contourné en augmentant l'énergie du faisceau incident et donc la profondeur d'analyse.

Lorsque l'échantillon analysé présente une rugosité excessive, l'allure des spectres n'est pas représentative de la réalité, et il est nécessaire de se tourner vers d'autres techniques comme les observations MEB.

5.3.3 Influence de la nature de l'agent décoffrant

Le tableau 5.8 propose une synthèse de l'influence de l'agent décoffrant sur la localisation des pigments pour un coffrage vertical avec 10 % de pigments orange. Le chiffre dans les colonnes "pigments en profondeur" indique la profondeur maximale en micromètres à laquelle des pigments ont pu être observés au MEB ou détectés en RBS. Le chiffre dans les colonnes "pigments en surface" indique l'épaisseur maximale en micromètres de la couche superficielle. Les écarts entre les mesures RBS et les observations MEB proviennent essentiellement de l'aspect aléatoire de ces dernières : la probabilité d'observer une section polie représentative de la profondeur maximale de pénétration des pigments est faible.

	Pigments en profondeur		Pigments en surface	
	MEB	RBS	MEB	RBS
Eau	15	2,5	1	22
H	non observé	-	non observé	0,86
A_{10}	-	-	1	1,2
B_{10}	20	12,3	1	-
C_{10}	70	> 40	-	-
D_{10}	5	1,5	3	0,95
E_{10}	-	-	10	17,3

Tab. 5.8 – Influence de l'agent décoffrant sur la profondeur maximale de pénétration des pigments (en μm) et sur l'épaisseur maximale de la couche superficielle (en μm) pour des mortiers coffrés verticalement avec 10% de pigments orange.

Dans le cas de l'huile, les pigments n'ont pas pu être observés au MEB en raison de la trop faible surface qu'ils occupent sur le mortier : il aurait été nécessaire de multiplier les sections polies et les observations afin de finalement localiser les pigments.

Les agents décoffrants peuvent être organisés en trois groupes selon leur action sur la localisation du pigment :

- Groupe 1 : Les pigments restent en surface (huile, A_{10} , E_{10})
- Groupe 2 : Une partie des pigments reste en surface, l'autre partie pénètre dans le volume sur une épaisseur plus ou moins importante (eau, B_{10} , D_{10})
- Groupe 3 : Les pigments pénètrent intégralement dans le mortier (C_{10})

5.3.4 Influence de la quantité de tensioactif dans l'agent décoffrant

Le tableau 5.9 propose une synthèse de l'influence de la quantité de tensioactif B sur la localisation des pigments dans le cas d'un coffrage vertical avec 10 % de pigments orange. Contrairement au paragraphe précédent, les résultats s'appuient uniquement sur les observations MEB, les analyses RBS n'étant pas fiables en raison de la rugosité des échantillons.

	Pigments en profondeur	Pigments en surface
B_1	5	-
B_5	80	-
B_{10}	20	1
B_{25}	1	1
B_{50}	-	1
B_{90}	-	1
B_{100}	-	1

Tab. 5.9 – Influence de la quantité de tensioactif B sur la profondeur maximale de pénétration des pigments (en μm) et sur l'épaisseur maximale de la couche superficielle (en μm) pour des mortiers coffrés verticalement avec 10% de pigments orange.

Lorsque la proportion de tensioactif B dans l'eau augmente, l'agent décoffrant passe progressivement du groupe 3 (pénétration complète des pigments, B_1 et B_5) au groupe 1 (aucune pénétration, B_{50} à B_{100}), en passant par le groupe 2 pour B_{10} .

Nous verrons dans la suite de ce chapitre que l'augmentation de la proportion de tensioactif s'accompagne également d'une forte dégradation de la rugosité et de la porosité.

5.3.5 Influence de la quantité d'agent décoffrant appliquée

Lorsque l'agent décoffrant B_{10} est appliqué au chiffon, la profondeur maximale de pénétration des pigments est plus faible que lorsqu'il est appliqué au racleur, avec des pigments dispersés dans les 5 premiers micromètres du mortier contre 20 micromètres pour le racleur.

5.3.6 Influence de la quantité de pigment

Les observations MEB révèlent que pour l'agent décoffrant B_{10} la profondeur de pénétration des pigments augmente avec la proportion de pigments introduite dans la solution. Pour 1 et 5% de pigments, ceux-ci sont localisés dans les tous premiers micromètres du mortier. Pour 10% de pigments, on a montré dans les sections précédentes que les pigments pénétraient jusqu'à 20 micromètres sous le mortier. Pour 20 et 30%, on observe des pigments sur

100 micromètres d'épaisseur de mortier (figure 5.40), avec parfois localement des pigments situés au-delà des premiers grains de sable (figure 5.41).

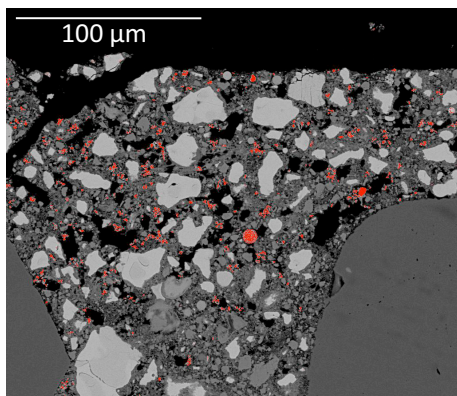


Figure 5.40 – Observation MEB d’une section polie de mortier coffrée verticalement avec 30% de pigments orange dans la solution B_{10}

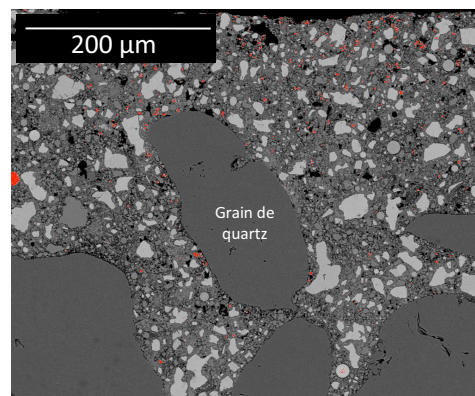


Figure 5.41 – Observation MEB d’une section polie de mortier coffrée verticalement avec 30% de pigments orange dans la solution B_{10}

5.3.7 Influence de la formulation

Le fait de remplacer le mortier par un coulis n’a aucune influence notable sur la structure des échantillons. Les agents décoffrants du groupe 1 (défini paragraphe 5.3.3) bloquent la pénétration du pigment, ceux du groupe 3 la favorisent à des profondeurs variables allant jusqu’à plusieurs dizaines de micromètres comme dans le cas du mortier.

5.3.8 Influence du mode de coulage

Dans le cas d’un coulage horizontal, les échantillons de mortier s’organisent en deux groupes :

- Les plaques coffrées avec de l’huile, pour lesquelles les pigments forment une couche continue en surface.
- Toutes les autres plaques, pour lesquelles des pigments sont détectés sur toute la profondeur d’analyse en RBS et observés sur environ $50\ \mu m$ au MEB, y compris avec les agents décoffrants du groupe 1.

5.3.9 Influence de la nature du pigment

L’influence de la nature du pigment sur sa localisation est difficile à étudier dans la mesure où le pigment rouge présente le double inconvénient d’être peu visible sur les sections polies et peu visible sur les spectres RBS en raison de son faible numéro atomique. Deux résultats qualitatifs émergent néanmoins des observations MEB des mortiers coffrés verticalement :

- Les agents décoffrants qui permettent la pénétration du pigment orange permettent également celle du pigment rouge.
- Les agents décoffrants qui bloquent la pénétration du pigment orange ne bloquent pas nécessairement celle du pigment rouge. Par exemple, les solutions A_{10} , B_{50} à B_{100} et D_{10} font pénétrer le pigment localement dans les premiers micromètres de la surface (figure 5.42).

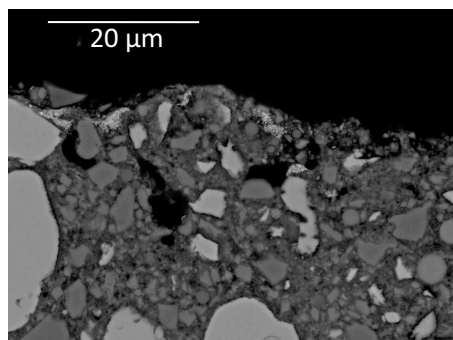


Figure 5.42 – Observation MEB d’une section polie d’un échantillon de mortier coffré verticalement avec 10% de pigments rouges dans la solution B_{90}

5.4 Propriétés de texture

5.4.1 Topographie de surface

L’examen des plaques de mortier à l’échelle macroscopique révèle l’existence de différentes caractéristiques topographiques.

- Dans certains cas, lorsque les plaques sont coffrées verticalement, la topographie de la plaque de mortier est le négatif exact de celle de l’agent décoffrant. Par exemple, la figure 5.43 propose une photographie d’une plaque de mortier coffrée verticalement avec 10% de pigments orange dans l’agent décoffrant B_{50} accompagnée de son profil 2D obtenu par profilométrie optique. Les zones ayant été en contact avec l’agent décoffrant sont en creux par rapport aux zones ayant été en contact avec le coffrage nu. Le profondeur du creux est de $50\ \mu\text{m}$, ce qui correspond à l’épaisseur du film d’agent décoffrant. On notera que l’aspect “bombé” de la surface de mortier est dû à des phénomènes de retrait au moment de l’hydratation et est indépendant de ce mécanisme de transfert topographique.

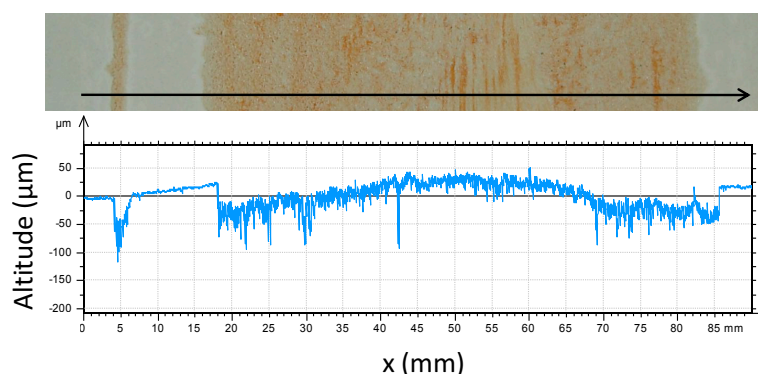


Figure 5.43 – Plaque de mortier coffrée verticalement avec 10% de pigments orange dans la solution B_{50} et profil d’altitude de la même zone obtenue par profilométrie optique

C’est le cas par exemple dans le cas de l’huile, illustré figure 5.44. L’huile ayant coulé le long du coffrage lors de sa mise à la verticale, la surface du mortier est creusée de rigoles verticales.

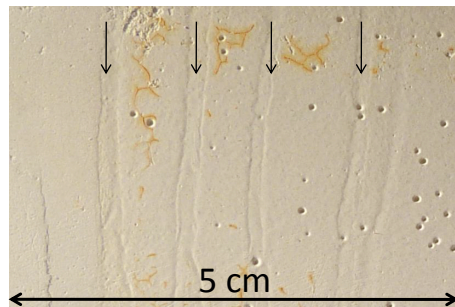


Figure 5.44 – Mortier coffré verticalement avec de l'huile

Cette caractéristique n'est pas induite par tous les agents décoffrants. L'eau et les solutions B_1 , B_5 , C_{10} , D_{10} et E_{10} ne laissent pas d'empreinte topographique sur la plaque de mortier, contrairement à l'huile et aux solutions A_{10} et B_{10} à B_{100} .

Ce transfert topographique est dû en partie aux épaisseurs de film appliquées : on rappelle que $50\ \mu\text{m}$ est une valeur élevée pour un film d'agent décoffrant. Dans le cas de l'application au chiffon, on supprime les coulures de film le long du coffrage et donc leurs négatifs sur le mortier. En revanche, les traces d'application du chiffon, bien que de plus faible amplitude topographique, s'impriment également en négatif dans les plaques de mortier, laissant cette fois une empreinte à l'échelle microscopique.

- Dans le cas des plaques coffrées verticalement avec les agents décoffrants B_{50} , B_{90} et B_{100} , une série de lignes courbes orientées apparaissent en creux en surface des mortiers (figure 5.45). Ces lignes correspondent à une mauvaise homogénéisation du mortier lors du coulage : la couche n et la couche $n+1$ ne se mélangent pas correctement, formant une interface bien distincte.

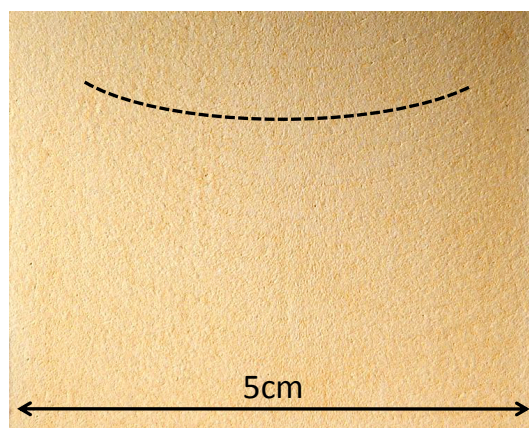


Figure 5.45 – Plaque de mortier coffrée verticalement avec 10% de pigments orange dans la solution B_{90}

- La présence de bulles en surface a pu être observée dans le cas des plaques coffrées verticalement avec l'huile (figure 5.46). Le diamètre moyen des bulles, mesuré à l'aide du logiciel ImageJ, est de l'ordre de $400\ \mu\text{m}$.

La formation de bulles à la surface des bétons est un phénomène connu. L'utilisation d'émulsions plutôt que d'huiles comme agent décoffrant a en partie pour but de limi-

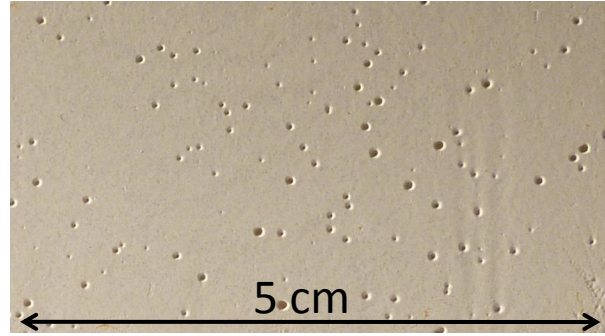


Figure 5.46 – Plaque de mortier coffrée verticalement avec de l’huile

ter ce phénomène : lorsque la tension superficielle du film décoffrant est suffisamment basse, les bulles peuvent remonter le long du coffrage et éclater en haut de la colonne de mortier plutôt qu’à l’interface mortier / coffrage [Mar 07b]. Aucun bullage n’est observable dans le cas d’un coffrage horizontal, les bulles ayant tendance à remonter à la surface.

5.4.2 Paramètre de rugosité R_a

Dans toute cette section, les valeurs de R_a présentées ont été obtenues sur des profils en deux dimensions de 2 cm de long, en appliquant un filtre gaussien de 0,8 mm.

5.4.2.1 Influence de la nature de l’agent décoffrant

La figure 5.47 présente l’influence de l’agent décoffrant utilisé sur la rugosité moyenne R_a des plaques de mortier.

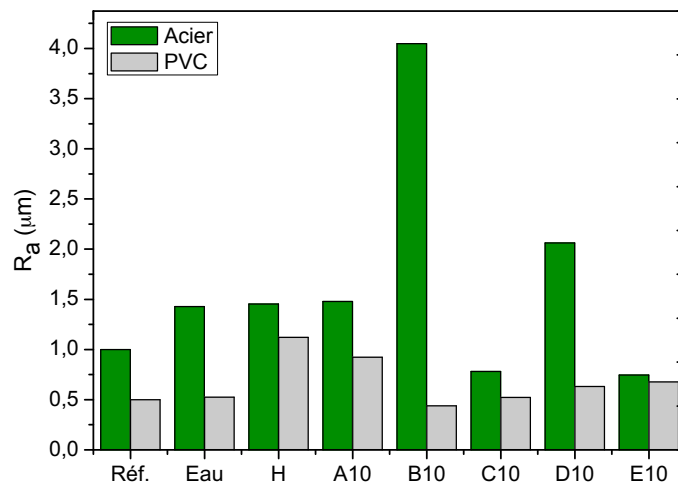


Figure 5.47 – Valeur moyenne de R_a pour les plaques de mortiers coffrées verticalement (acier) et horizontalement (PVC) avec 10% de pigments orange dans différents agents décoffrants. Les écart-types sont inférieurs à 0,2.

Dans le cas des plaques coffrées horizontalement, l’impact de l’agent décoffrant sur la rugosité est minime, sauf dans le cas de l’huile et de l’agent décoffrant A_{10} qui doublent la

valeur du R_a par rapport à la référence.

Dans le cas des plaques coffrées verticalement, plusieurs groupes émergent. Pour les agents décoffrants C_{10} et E_{10} , la rugosité des plaques est du même ordre que celle de la référence, voire légèrement inférieure. Pour les agents décoffrants A_{10} et D_{10} , l'eau et l'huile, la rugosité des plaques est légèrement dégradée par rapport à celle de la référence. Enfin, pour l'agent décoffrant B_{10} , la rugosité est très dégradée par rapport à la référence.

Il faut noter que la présence de pigments au sein des creux est susceptible d'abaisser la valeur du R_a . Par exemple, la figure 5.48 montre une plaque de mortier coffrée verticalement avec la solution E_{10} avant et après nettoyage à l'eau et à l'éponge. Après nettoyage, les creux préalablement bouchés par les pigments apparaissent, et la valeur du R_a double.

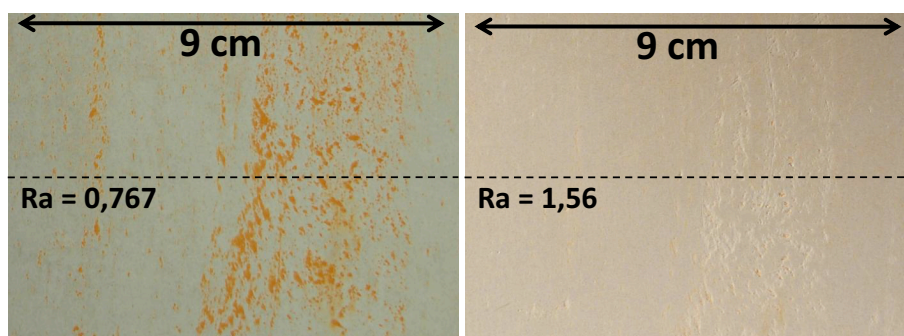


Figure 5.48 – Plaque de mortier coffrée verticalement avec 10% de pigments orange dans la solution E_{10} , à gauche avant lessivage et à droite après lessivage

5.4.2.2 Influence de la quantité de tensioactif dans l'agent décoffrant

La figure 5.49 présente l'influence de la proportion de tensioactif B_{10} dans l'agent décoffrant sur la rugosité moyenne R_a des plaques de mortier.

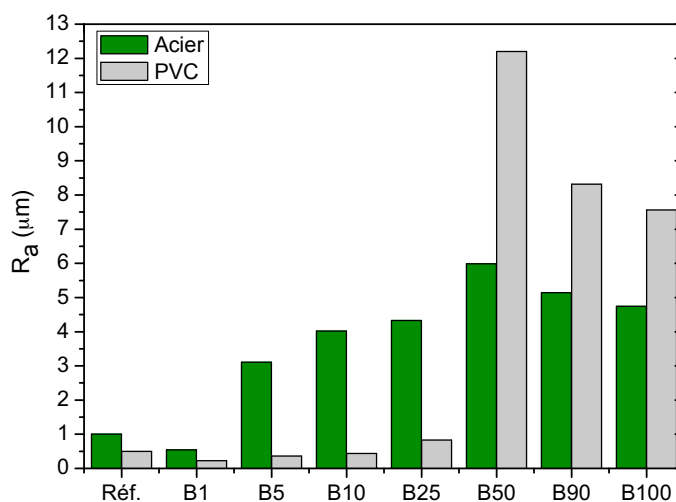


Figure 5.49 – Valeur moyenne de R_a pour les plaques de mortiers coffrées verticalement (acier) et horizontalement (PVC) avec 10% de pigments orange avec l'agent décoffrant B en différentes proportions. Les écart-types sont inférieurs à 0,2.

Dans le cas des plaques coffrées horizontalement, le tensioactif B utilisé en faibles proportions ($< 50\%$) n'affecte pas la rugosité des mortiers. En revanche, utilisé à plus de 50% , il la dégrade très fortement. Dans le cas des plaques coffrées verticalement, le tensioactif B affecte la rugosité dès 5% dans l'eau, avec un R_a maximum pour B_{50} .

5.4.2.3 Influence de la quantité d'agent décoffrant appliquée

Lorsque la solution B_{10} est appliquée sur la plaque d'acier au chiffon plutôt qu'au racleur, le R_a de la plaque de mortier tombe de $4,0\ \mu m$ à $2,1\ \mu m$, ce qui montre que la quantité d'agent décoffrant au contact du mortier a une influence sur la rugosité finale de la plaque.

5.4.2.4 Influence de la formulation

Lorsque le mortier est remplacé par un coulis, les mêmes tendances dans les variations de rugosité sont observées, à la différence que le R_a de référence est supérieur à celui des mortiers (entre 3 et $3,5\ \mu m$ contre $1\ \mu m$ pour le mortier).

5.4.2.5 Influence de la nature des pigments et de leur quantité

Ni la nature des pigments ni leur proportion dans l'agent décoffrant ne semblent affecter la rugosité des mortiers.

5.4.3 Porosité

Selon le type d'agent décoffrant utilisé, on observe deux types de variation de porosité : une augmentation de la macro-porosité, qui se traduit par l'apparition d'une certaine quantité de pores dispersés aléatoirement sous la surface (figure 5.50), ou bien une augmentation de la micro-porosité, qui se traduit sur les sections polies au MEB par une bande plus contrastée au niveau de la surface (figure 5.51).

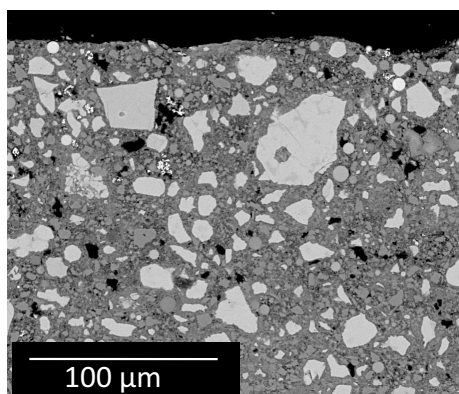


Figure 5.50 – Observation MEB d'une section polie de mortier coffré verticalement avec la solution B_{10} et présentant une forte macro-porosité

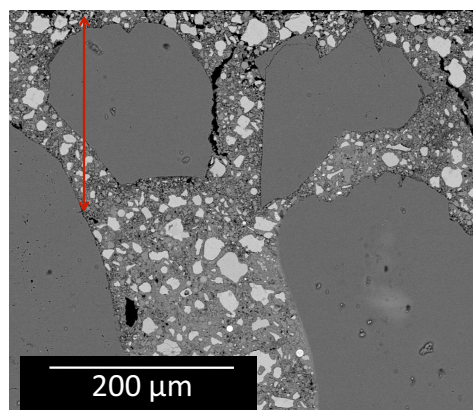


Figure 5.51 – Observation MEB d'une section polie de mortier coffré verticalement avec la solution C_{10} et présentant une forte micro-porosité en surface

Le comportement des différents agents décoffrants vis-à-vis de la porosité ne dépend ni du pigment utilisé, ni de sa quantité, ni de l'épaisseur de film appliquée, ni du mode de coulage.

Dans toutes les configurations testées, on constate que l'eau et l'huile n'affectent pas du tout la porosité des échantillons. En revanche, tous les autres types de produit tendent à augmenter la porosité des *C-S-H*. Cette augmentation n'a pas été quantifiée avec précision, en revanche son observation au MEB est extrêmement utile car elle permet de donner un ordre de grandeur du rayon d'action de l'agent décoffrant. L'effet est encore plus marqué sur les échantillons de coulis qui sont à la base beaucoup moins denses que les mortiers. Il apparaît nettement que l'agent décoffrant a un impact sur une épaisseur considérable de la surface (de 100 à 300 μm selon les échantillons, figure 5.52).

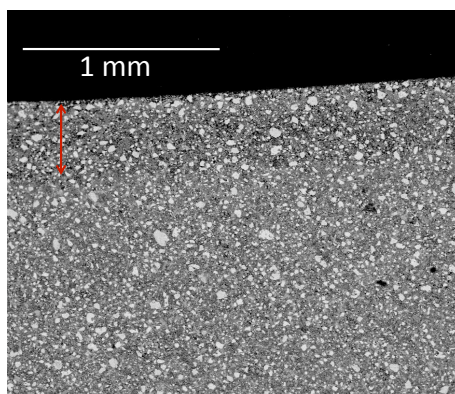


Figure 5.52 – Observation MEB d'une section polie d'un coulis coffré verticalement avec l'agent décoffrant B_{10}

Finalement, la présence de macro-pores est observée de façon anecdotique pour l'ensemble des agents décoffrants (toujours à l'exception de l'eau et de l'huile), mais de façon systématique pour les solutions de tensioactif B . L'épaisseur dans laquelle sont observées ces macro-pores évolue de la même façon que la profondeur maximale de pénétration des pigments. Pour B_1 , les pores sont dans les 10 premiers micromètres de la surface ; pour B_5 , dans les 100 premiers micromètres ; pour B_{10} et B_{25} , dans les 20 premiers micromètres ; pour B_{50} à B_{100} , ils sont à l'extrême surface et se confondent avec la rugosité. Pour les échantillons de la série B , le pigment a plutôt tendance à occuper les macro-pores ou leurs abords immédiats, alors que pour des échantillons plus denses il est intimement mêlé à la matrice de *C-S-H* (figure 5.53).

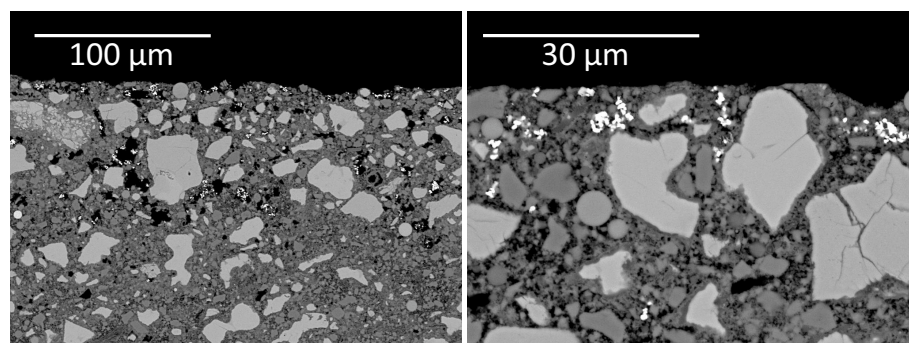


Figure 5.53 – Comparaison entre deux sections polies de mortier. À gauche, les pigments sont dans la macro-porosité de la pâte de ciment (agent décoffrant B_{10}). À droite, les pigments sont dans la micro-porosité (agent décoffrant C_{10})

5.5 Composition et microstructure de surface

On a montré plus haut que les conditions de coulage, et en particulier le choix de l'agent décoffrant, pouvaient avoir des conséquences sur la texture de la surface, en modifiant la topographie, la rugosité et la porosité des mortiers. Dans cette section, on propose d'évaluer dans quelle mesure ces perturbations s'accompagnent de modifications de la composition chimique de surface et de la structure des hydrates.

5.5.1 Composition de surface

Dans le cas des plaques coffrées verticalement, aucune modification notable n'est à relever. Les compositions massiques mesurées par PIXE varient peu d'une plaque à l'autre. En revanche, certaines plaques coffrées horizontalement présentent un enrichissement en calcium de la surface. Le tableau 5.10 présente le ratio CaO/SiO_2 mesuré par PIXE pour différents échantillons coffrés horizontalement.

Agent décoffrant	CaO/SiO_2	Agent décoffrant	CaO/SiO_2
-	1,7	B_1	2,0
E	1,8	B_5	1,9
H	1,6	B_{25}	1,8
A_{10}	2,1	B_{50}	1,7
B_{10}	1,8	B_{90}	2,3
C_{10}	1,8	B_{100}	2,3
D_{10}	2,2		
E_{10}	1,6		

Tab. 5.10 – Ratio massique CaO/SiO_2 mesuré par PIXE pour différents mortiers coffrés horizontalement

Cette augmentation du ratio CaO/SiO_2 ne peut pas être imputée à une analyse superficielle du silicium, comme cela a été évoqué au début de ce chapitre. En effet, sur les spectres RBS correspondants, l'enrichissement en calcium se traduit par la présence d'un pic au niveau du front du calcium (figure 5.54).

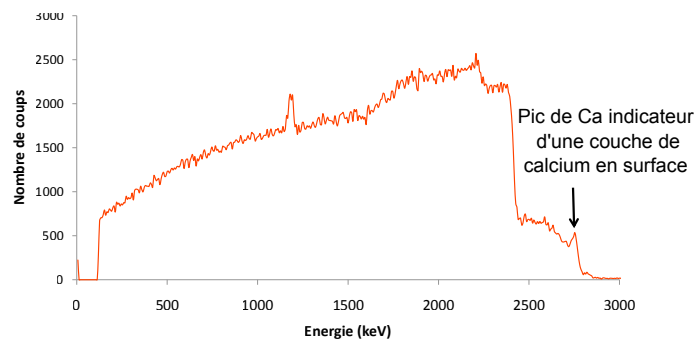


Figure 5.54 – Exemple de spectre RBS obtenu sur un mortier coffré horizontalement avec la solution D_{10}

De la même façon, des analyses complémentaires réalisées par XPS révèlent que l'enrichissement en calcium est localisé au niveau de l'extrême surface des mortiers, avec un ratio atomique Ca/Si de l'ordre de 5 au lieu de la fourchette 0,6 – 2 normalement observée sur des $C-S-H$ [Bla 03].

5.5.2 Microstructure de surface

Afin d'identifier la cause de l'enrichissement en calcium de la surface, les analyses ont été complétées par des observations MEB. Les observations se sont concentrées sur les mortiers coffrés horizontalement avec les alcools gras éthoxylés, qui présentent les taux de calcium les plus significatifs. L'examen au MEB des surfaces révèle des structures inhabituelles. En électrons secondaires, alors que la surface des mortiers de référence est lisse et homogène, la surface de certains mortiers apparaît couverte de zones sombres (figure 5.55). Ces zones présentent une structure en feuillets et des formes plutôt hexagonales, deux caractéristiques des cristaux de $Ca(OH)_2$. Les analyses EDS, ainsi que l'enrichissement en calcium décrit précédemment, confirment qu'il s'agit bien de portlandite.

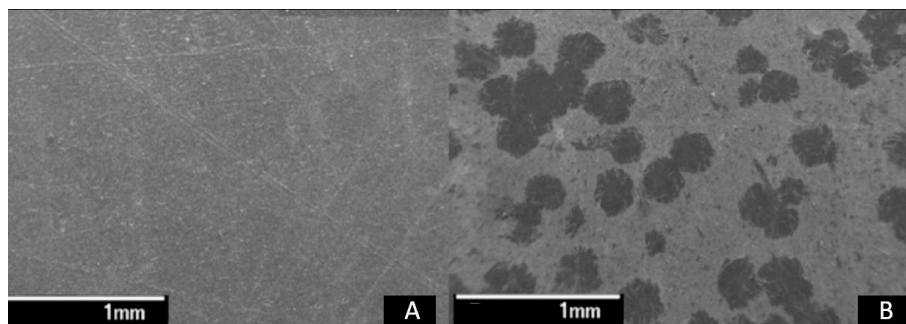


Figure 5.55 – Observation MEB en électrons secondaires de la surface : à gauche de la référence PVC, à droite d'un mortier coffré horizontalement avec le tensioactif B_{10}

Sur les mortiers coffrés avec les produits B à D , les amas de portlandite possèdent tous la même structure, avec des orientations différentes. Les cristaux s'organisent systématiquement sous forme de minces feuillets ($< 1 \mu m$) qui s'épanouissent autour d'un point central – le point de germination. Dans certains cas, ces feuillets sont parallèles à la surface du mortier et forment une structure en “pétale de fleur” qui atteint parfois une forme parfaitement hexagonale (figure 5.56).

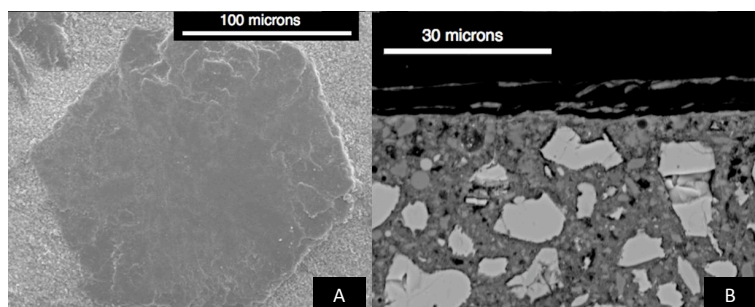


Figure 5.56 – Observations MEB d'un mortier coffré horizontalement avec la solution C_{10}

Dans d'autres cas, les feuillets s'organisent perpendiculairement à la surface du mortier, formant pour l'observateur situé à la surface une structure en gerbe (figure 5.57).

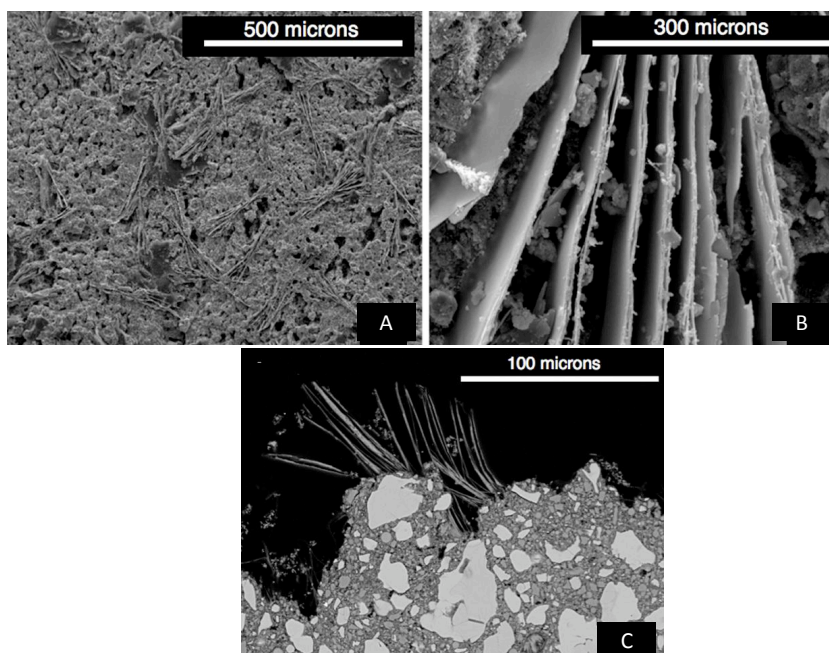


Figure 5.57 – Observations MEB d'un mortier coffré horizontalement avec la solution B_{100}

Dans la plupart des cas, les cristaux adoptent une orientation intermédiaire et pénètrent la surface du mortier avec des angles variables. Observés depuis la surface, ils apparaissent donc avec des formes et des tailles très variables (figure 5.58).

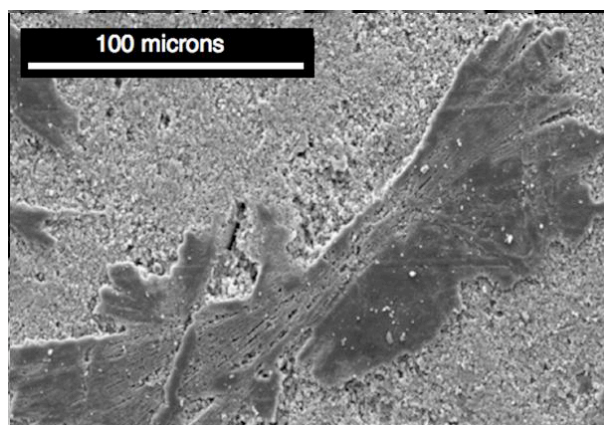


Figure 5.58 – Observations MEB d'un mortier coffré horizontalement avec la solution C_{10}

À première vue, la proportion de cristaux perpendiculaires par rapport aux cristaux parallèles tend à augmenter avec la quantité de tensioactif introduite dans l'agent décoffrant (figure 5.59), ainsi qu'avec le HLB du tensioactif.

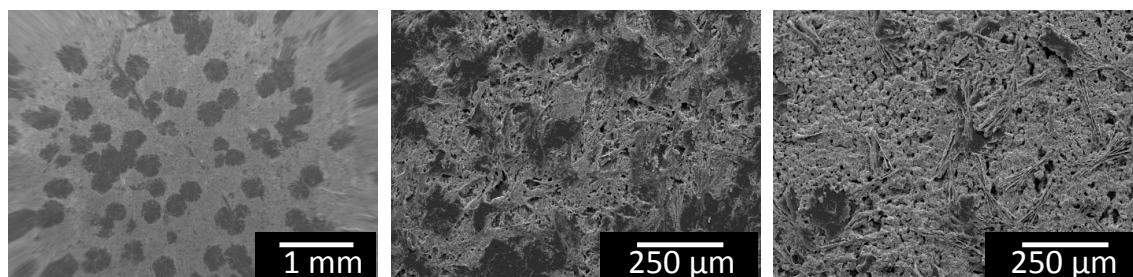


Figure 5.59 – Observations MEB de mortiers coffrés horizontalement avec, de gauche à droite : B_{10} , B_{25} et B_{100}

Les mortiers coffrés avec l'agent décoffrant A_{10} sont légèrement différents. Les zones de portlandite y sont plus étendues, et sont formées d'une superposition de petits cristaux qui semblent croître selon un motif fractal (figure 5.60).

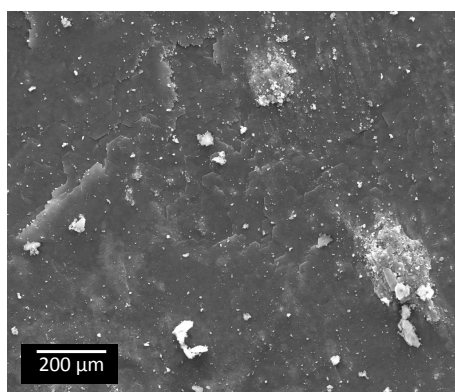


Figure 5.60 – Observations MEB d'un mortier coffré horizontalement avec la solution A_{10}

Par ailleurs, l'examen au MEB de sections polies montre la présence dans la peau du mortier de bulles d'un diamètre de l'ordre de $10\ \mu m$ remplies de cristaux de portlandite beaucoup plus massifs qu'en surface (figure 5.61).

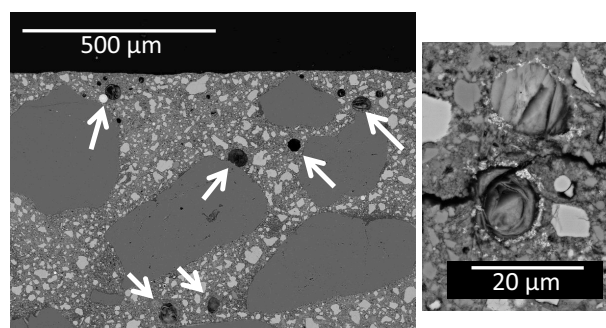


Figure 5.61 – Section polie d'un mortier coffré horizontalement avec la solution A_{10} observée au MEB en électrons rétrodiffusés. Les flèches blanches indiquent la présence de bulles au sein du mortier. L'image de droite montre que ces bulles sont remplies de $Ca(OH)_2$

5.5.3 Impact des cristaux de portlandite sur les propriétés de surface du mortier

La présence inhabituelle de ces cristaux de portlandite en surface des mortiers ont plusieurs conséquences : la fermeture de la porosité, l'accroissement de la résistance au tachage et la diminution de l'angle de goutte eau / mortier.

5.5.3.1 Fermeture de la porosité

La porosimétrie par intrusion de mercure s'est révélée inadaptée pour évaluer la capacité des cristaux de portlandite à fermer la porosité de surface des mortiers. En effet, les pressions appliquées sont telles que les cristaux, fins et fragiles, n'y résistent pas mécaniquement.

Ce problème a été contourné en réalisant des mesures d'absorption d'eau, qui ne donnent pas la valeur de la porosité mais informent sur la capacité des mortiers à résister à la prise en eau. Les mesures consistent à immerger les plaques de mortier dans 3 mm d'eau, en ayant pris soin de boucher par de la résine epoxy les faces latérales et inférieures. Les plaques sont ensuite pesées à intervalles réguliers pour évaluer la quantité d'eau absorbée capillairement au cours du temps.

La figure 5.62 propose une comparaison entre le taux d'absorption de la référence PVC et le taux d'absorption d'un mortier coffré avec le produit A_{10} . Au bout de 4 heures, la quantité d'eau absorbée par le mortier coffré avec le tensioactif est deux fois moindre que celle absorbée par la référence.

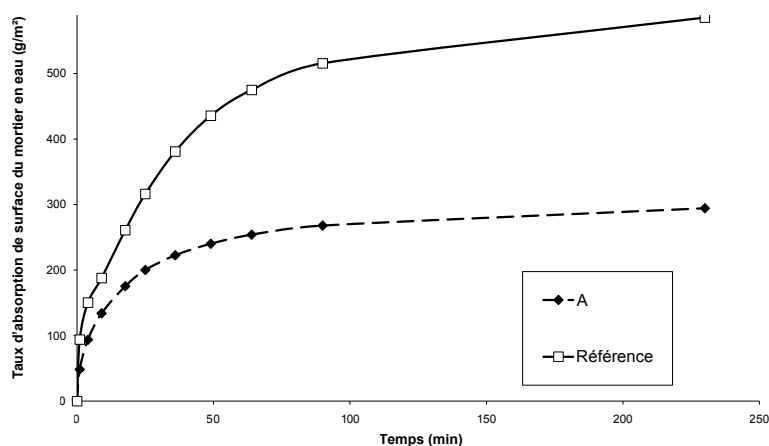


Figure 5.62 – Absorption capillaire en eau à travers la surface pour la référence PVC et pour un mortier coffré horizontalement avec la solution A_{10}

Dans le cas des autres mortiers, une diminution du taux d'absorption capillaire est également observée, mais elle est moins significative car les cristaux de portlandite ne couvrent que de faibles proportions de la surface.

5.5.3.2 Amélioration de la résistance au tachage

De la même façon que les cristaux de portlandite empêchent globalement l'absorption capillaire de l'eau, ils bloquent localement la pénétration des agents tachants, et ce d'autant

mieux qu'ils sont orientés parallèlement à la surface. La figure 5.63 propose par exemple une photographie à la binoculaire d'un mortier coffré avec le produit B_{10} après application d'une encre noire. L'encre est absorbée durablement par la porosité de la pâte de ciment, mais est retenue en surface par les cristaux de portlandite.

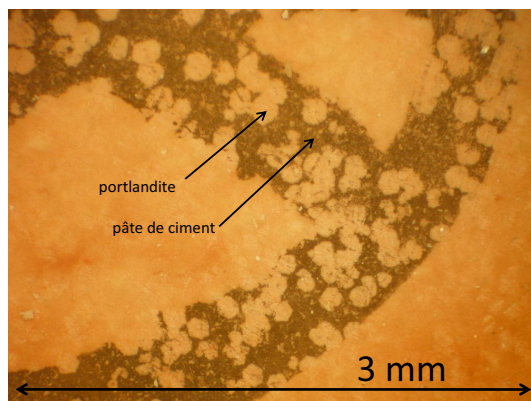


Figure 5.63 – Plaque de mortier coffrée horizontalement avec la solution B_{10} et partiellement tachée de feutre noir

Cet effet anti-tache est moins efficace dans le cas de l'agent décoffrant A_{10} , l'encre ayant tendance à s'accumuler dans la rugosité créée par la superposition des cristaux. De la même façon, l'espace entre les feuillettes de portlandite dans le cas de cristaux perpendiculaires à la surface a tendance à piéger durablement l'agent tachant.

5.5.3.3 Diminution de l'angle de goutte eau – mortier

L'angle de contact entre une goutte d'eau et un mortier de référence coulé dans un moule PVC est de l'ordre de 40° . Dans le cas des mortiers coffrés horizontalement avec les produits A_{10} à D_{10} , la valeur de l'angle tombe à 10° , et ce même si les mortiers ont été préalablement nettoyés pendant 20 minutes par UV/ozone pour éliminer les résidus de tensioactifs. Cette diminution de l'angle de contact est due aux propriétés hydrophiles de l'hydroxyde de calcium. Cette conséquence de la croissance de portlandite est particulièrement intéressante parce qu'elle dote les mortiers de propriétés auto-nettoyantes : l'eau de pluie, en ruissellant sur la surface, va en extraire les particules salissantes qui la recouvrent.

Ces propriétés présentent un intérêt certain en terme d'application industrielle. Les bétons UHPC sont souvent utilisés dans des ouvrages où leurs propriétés esthétiques sont recherchées, mais l'aspect visuel des surfaces peut être rapidement compromis par des agressions extérieures - polluants, poussière, taches, etc. Les méthodes de protection classiques - application d'un vernis ou d'une peinture, utilisation d'agents auto-nettoyants comme le dioxyde de titane photocatalytique [Mau 10] - possèdent un coût opérationnel et environnemental conséquent. La croissance pendant l'étape de coffrage d'une couche protectrice minérale constituée de portlandite, si elle était parfaitement maîtrisée, offrirait une solution alternative très avantageuse. L'eau de pluie va ruisseller sur le mortier, permettant d'en extraire les particules salissantes. Cette solution serait d'autant plus satisfaisante qu'elle serait durable, puisque la couche de portlandite est amenée à se carbonater dans le temps, et que

les cristaux de calcite formés conserveraient les mêmes propriétés [Leg 98].

Ces résultats sur la croissance de portlandite en surface ont fait l'objet d'un dépôt de brevet ainsi que d'une publication [Guec, Gue 11c]. Pour les résultats détaillés de l'étude, on pourra se référer à l'annexe E.

5.5.4 Relation entre pigments et portlandite

Les observations MEB des échantillons coffrés horizontalement avec des pigments, qu'ils soient rouges ou orange, montrent que les zones riches en portlandite sont systématiquement des zones riches en pigments. Dans le cas de feuillets parallèle à la surface, on observe en général une couche de pigments à l'interface portlandite / mortier (figure 5.64).

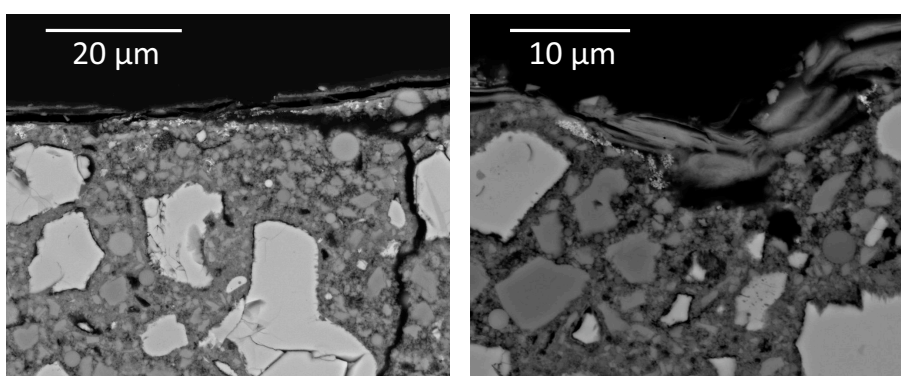


Figure 5.64 – Deux exemples de couches de pigments rouges piégées entre les feuillets de portlandite et la surface du mortier

Dans le cas de feuillets perpendiculaires à la surface, on observe des pigments piégés dans l'enchevêtrement des feuillets (figures 5.65 et 5.66).

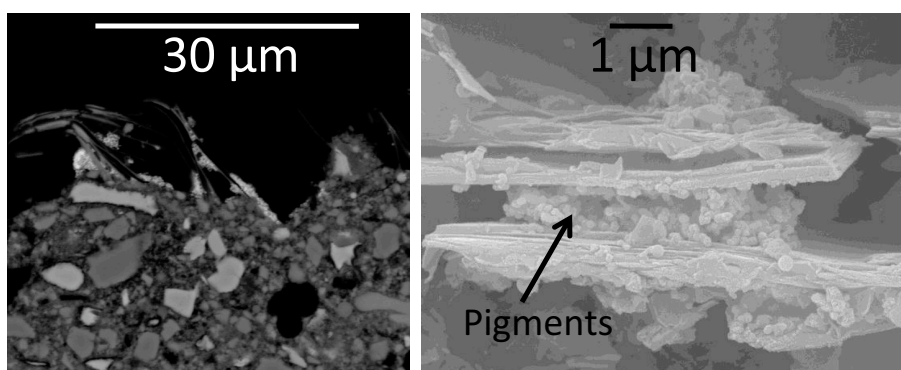


Figure 5.65 – Amas de pigments rouges piégés dans les feuillets de portlandite, observés à gauche en électrons rétro-diffusés et à droite en électrons secondaires

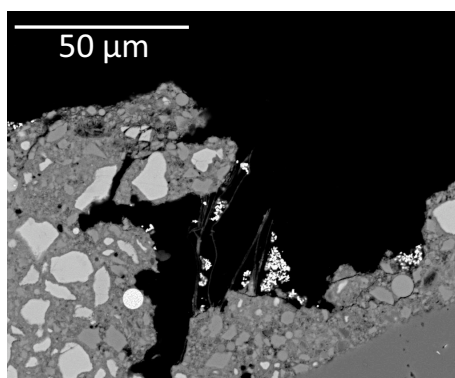


Figure 5.66 – *Amas de pigments orange piégés dans les feuillets de portlandite*

Enfin, dans le cas des “bulles” de portlandite induites par la solution A_{10} , on observe systématiquement une couronne de pigments à l’extérieur de la bulle (figure 5.67).

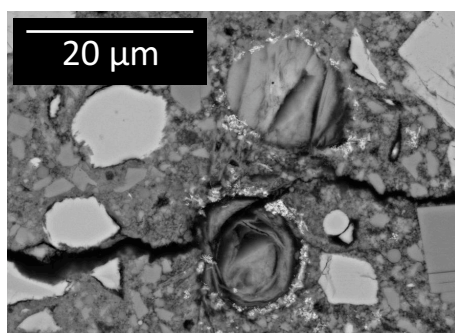


Figure 5.67 – *Exemples de couronnes de pigments autour des bulles remplies de portlandite*

6 Évaluation de l'ancrage des pigments par colorimétrie

6.1 Propriétés colorimétriques des plaques de mortiers pigmentées

6.1.1 Coordonnées dans l'espace CIELab

On rappelle que pour chaque plaque de mortier, les coordonnées colorimétriques dans l'espace CIELab sont mesurées en dix points de la plaque, avant et après nettoyage à l'eau du robinet et à l'éponge. Lorsque la distinction est nécessaire, on notera X_{av} la grandeur X mesurée avant nettoyage et X_{ap} la grandeur X mesurée après nettoyage. La notation \bar{X} désigne la valeur moyenne calculée à partir des valeurs de X sur les 10 points de mesure.

6.1.1.1 Coordonnées chromatiques (a^* , b^*)

Pour 95% des échantillons, les coordonnées (a^* , b^*) des plaques colorées s'organisent dans le plan chromatique sous forme de droite, avec des coefficients de corrélation R^2 systématiquement supérieurs à 0,8. Dans les autres cas, les points de mesure sont regroupés aléatoirement dans une petite zone du plan chromatique. Un exemple de chaque cas est proposé figure 6.1.

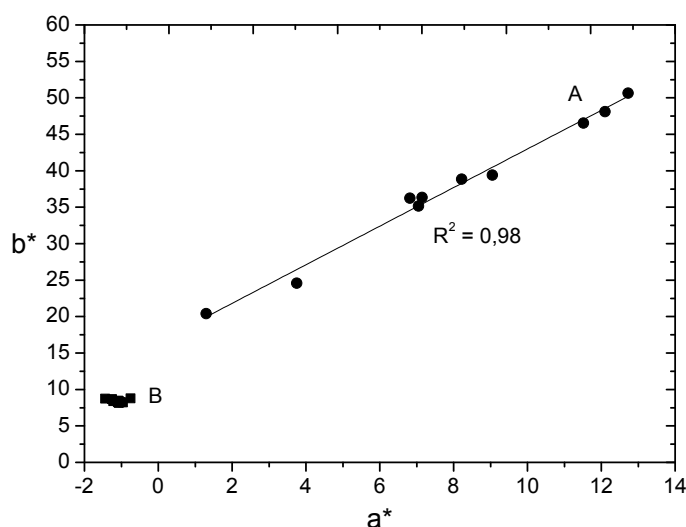


Figure 6.1 – Deux exemples d'organisation des coordonnées (a^* , b^*) dans le plan chromatique.
A : Coordonnées alignées. B : Coordonnées regroupées.

L'alignement des coordonnées dans le plan chromatique avait déjà été observé sur les reconstitutions de fresque (cf. partie II). Il traduit le fait que pour chaque point de la plaque, la couleur mesurée est un mélange soustractif de deux couleurs : celle du mortier et celle du pigment. Lorsque la contribution relative de l'une et l'autre varie, le point correspondant de l'espace chromatique se déplace le long d'un segment entre le point correspondant au pigment et le point correspondant au mortier. La longueur de ce segment dépend de l'homogénéité de la répartition des pigments en surface et en profondeur : si la proportion pigment / mortier est

la même dans toutes les zones de mesures, le segment devient un point, cas B sur la figure 6.1.

Dans le cas des plaques hétérogènes, la disposition des coordonnées chromatiques implique que sur une même plaque de mortier, la teinte et la saturation ne sont pas uniformes, avec soit des zones de teinte élevée mais de faible saturation, soit des zones de saturation élevée mais avec une teinte plus faible (figure 6.2).

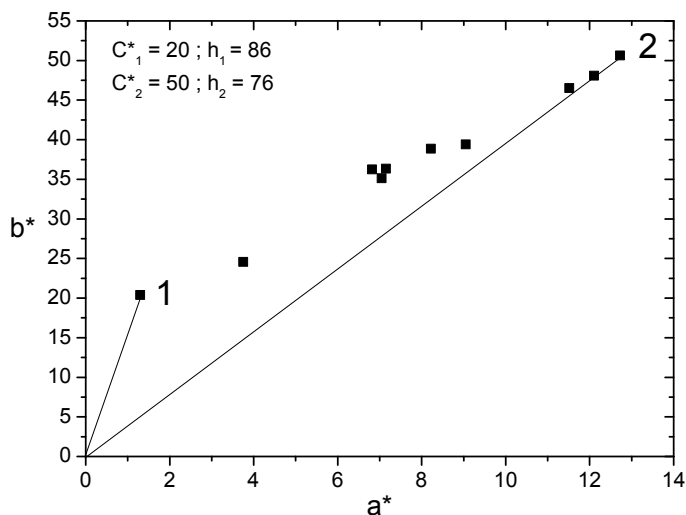


Figure 6.2 – Exemple illustrant les variations de teinte et de saturation sur un même échantillon

Cette propriété ne constitue pas un problème en terme d'aspect, l'œil n'étant pas forcément sensible à des nuances aussi fines. En revanche, cela implique que si l'on souhaite comparer les teintes de plusieurs plaques, il est plus pertinent de considérer la pente de la droite de régression que la teinte moyenne calculée à partir des dix points de mesures.

6.1.1.2 Coordonnée achromatique L^*

La troisième coordonnée colorimétrique L^* , qui représente la luminance de l'échantillon, varie selon la même tendance que les coordonnées chromatiques. Pour chaque point de mesure, L^* est une moyenne de la contribution du mortier et de la contribution du pigment (figure 6.3).

Dans le cas du pigment orange, il n'y a pas de différence significative entre les plaques de référence et les plaques colorées, pigment et mortier ayant une clarté du même ordre ($L^* = 80$).

Dans le cas du pigment rouge, dont la clarté est inférieure à celle du mortier de référence, la luminance des plaques colorées varie entre 60 et 80. Lorsque L^* est proche de 80, la contribution du pigment à la luminance est faible. Lorsque L^* est proche de 60, les contributions du pigment et du mortier sont équivalentes.

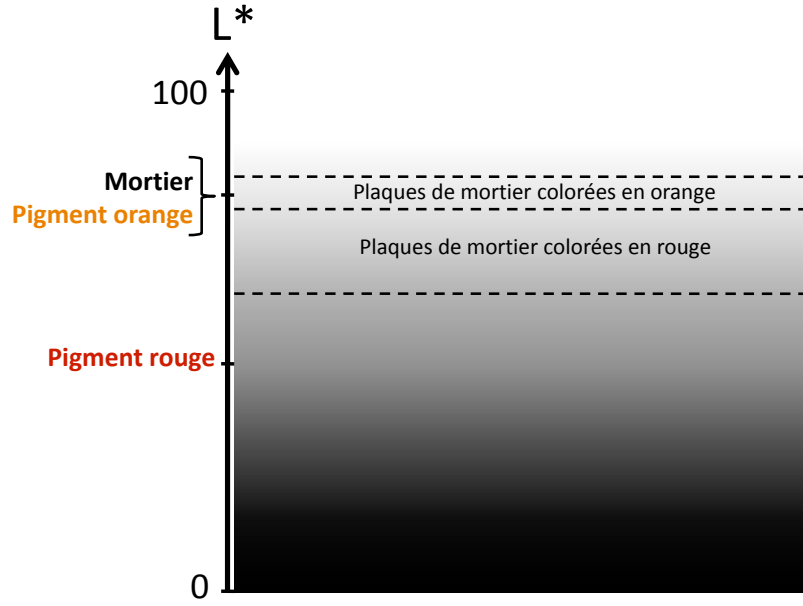


Figure 6.3 – Luminance L^* des différents constituants : pigments, mortier de référence et plaques de mortier colorées.

6.2 Relation entre propriétés colorimétriques et propriétés physiques

6.2.1 Remarques préliminaires

Les propriétés de l'espace CIELab permettent de définir l'écart ΔE entre deux couleurs 1 et 2 comme la distance euclidienne entre les points correspondants :

$$\Delta E = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2}$$

Dans la suite de ce travail, on désignera par :

- ΔE_{av} l'écart de couleur entre un point de mesure sur une plaque colorée et la couleur moyenne du mortier de référence correspondant, avant nettoyage sous l'eau du robinet
- ΔE_{ap} l'écart de couleur entre un point de mesure sur une plaque colorée et la couleur moyenne du mortier de référence correspondant, après nettoyage sous l'eau du robinet
- ΔE l'écart entre la couleur d'un même point de mesure avant et après nettoyage

Pour les plaques complètes, on considère les écarts de couleur moyens, notés $\Delta \bar{E}_{av}$, $\Delta \bar{E}_{ap}$ et $\Delta \bar{E}$.

Étant donnée la linéarité des coordonnées colorimétriques, on vérifie facilement la relation (figure 6.4) :

$$\Delta E = \Delta E_{av} - \Delta E_{ap}$$

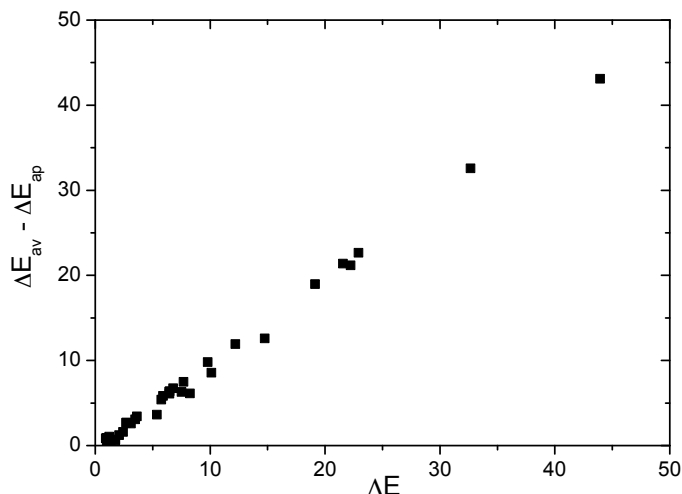


Figure 6.4 – Relation entre ΔE et $\Delta E_{av} - \Delta E_{ap}$

La figure 6.5 présente, pour l'ensemble des points de mesure, la clarté en fonction de la saturation, en distinguant les échantillons rouges des échantillons orange.

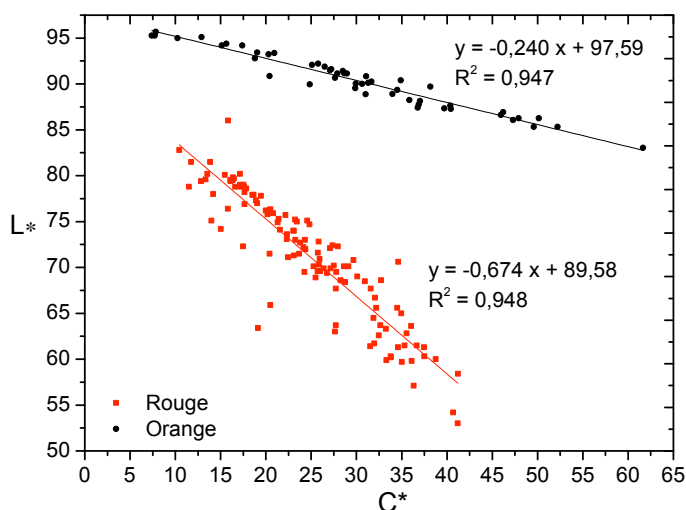


Figure 6.5 – Relation entre clarté et saturation pour différents points de mesure

Pour un point de mesure donné, il existe une relation linéaire entre la clarté L^* et la saturation C^* . Cette relation traduit le fait que ces deux grandeurs dépendent directement de la proportion mortier / pigment dans la zone analysée.

De la même façon, pour un point donné, il existe une relation linéaire entre l'écart de couleur à la référence ΔE_{av} ou ΔE_{ap} et la saturation C^* (figure 6.6).

Des relations similaires existent entre les valeurs moyennes correspondantes. Cela signifie que les trois grandeurs saturation, écart de couleur à la référence et clarté peuvent être utilisées indifféremment pour caractériser la “quantité” de couleur présente sur une plaque de mortier, aussi bien sur un point précis que sur la totalité de la plaque.

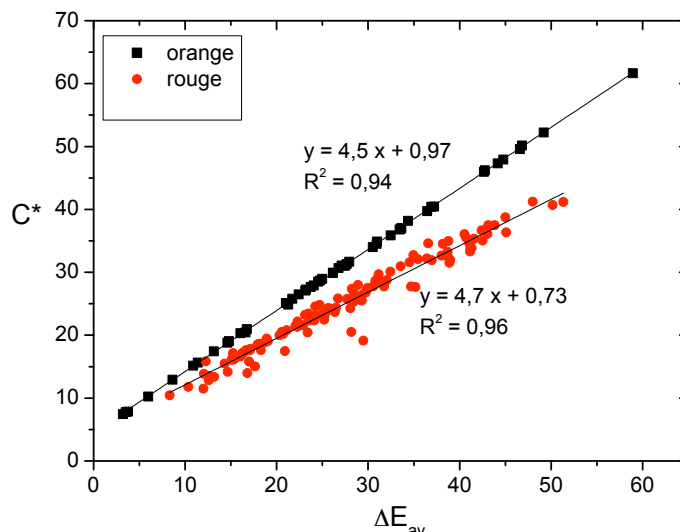


Figure 6.6 – Relation entre écart de couleur à la référence et saturation pour différents points de mesure

6.2.2 Interprétation des variations de teinte

La valeur de la teinte est une donnée intéressante pour des applications industrielles, mais qui fournit peu d'informations fondamentales sur les mécanismes à l'œuvre. On vérifie simplement qu'elle varie selon les mêmes tendances que les teintes mesurées sur les agents décoffrants : puisque la teinte du mortier ne varie pas d'un échantillon à l'autre, la pente de la droite des coordonnées chromatiques n'est dictée que par la teinte du pigment dispersé dans l'agent décoffrant. La figure 6.7 révèle que cette tendance est vérifiée, avec dans les cas des mortiers orange une teinte significativement plus élevée pour l'huile que pour les autres agents décoffrants.

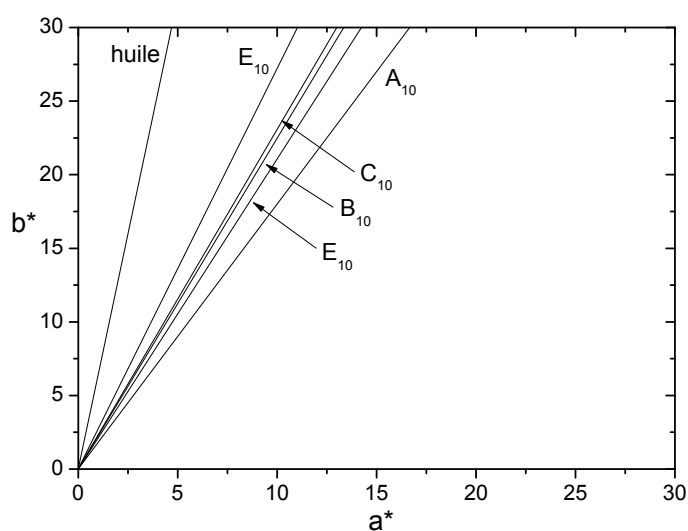


Figure 6.7 – Pente des droites de régression des coordonnées chromatiques pour les mortiers coffrés avec différents agents décoffrants et le pigment orange

6.2.3 Relation entre ΔE_{av} et quantité de pigments transférée

Pour un point donné, l'écart à la référence ΔE_{av} ou ΔE_{ap} (mais aussi la clarté L^* et la saturation C^* , qui en dépendent linéairement) dépend de la proportion pigment - mortier dans la zone analysée.

La figure 6.8 présente l'écart de couleur ΔE_{av} en fonction de la quantité de pigments $\%_p$ mesurée en PIXE pour 80 points de mesure provenant de plaques de mortier colorées en orange.

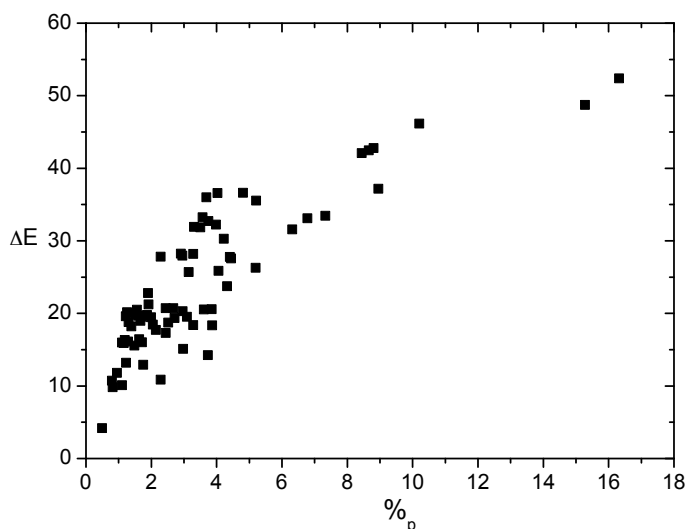


Figure 6.8 – Relation entre écart à la référence et concentration en pigments pour différents points de mesure sur des plaques orange

La relation entre écart de couleur et concentration en pigments n'est pas simple. Une tendance très nette se dégage : plus la concentration en pigments est élevée, plus l'écart de couleur augmente. Lorsqu'une certaine concentration est atteinte, l'ajout de pigments supplémentaires a un effet moindre. Il est probable qu'à des concentrations encore plus élevées, la courbe atteigne une limite maximale.

Malgré cette tendance très nette, les résultats sont très dispersés. Une même concentration en pigment peut induire des écarts de couleur très variables. Ceci peut être dû à de nombreux effets, à commencer par les hétérogénéités de profondeur. On a vu que la méthode PIXE analyse les pigments sur une profondeur de l'ordre de 20 micromètres. Dans ses travaux de thèse sur la teinte des bétons, Lallemand a montré que l'épaisseur de surface d'un béton responsable de sa réponse chromatique peut varier de 10 à une centaine de micromètres selon la structure de l'échantillon [Lal 01]. Il existe donc dans certains cas toute une zone où les pigments contribuent à la couleur de l'échantillon mais ne sont pas mesurés en PIXE.

Par ailleurs, l'écart de couleur entre le mortier vierge et le mortier pigmenté dépend de la proportion relative entre le mortier et le pigment. Mais cette proportion peut provenir d'une juxtaposition de zones colorées et de zones vierges, ou bien d'une superposition de mortier sur le pigment et inversement. Selon la configuration du point de mesure, la réponse spectrale ne sera pas la même.

S'il n'est pas possible en l'absence de modélisation plus poussée d'établir une relation unique entre écart de couleur et concentration en pigments, il est tout de même possible de définir des fourchettes. Par exemple, si ΔE est compris entre 10 et 20, alors $\%_p$ est compris entre 1 et 4%.

6.3 Relation entre ΔE et quantité de pigments retirée au nettoyage

Afin d'évaluer la durabilité de l'ancrage des pigments, il est indispensable de savoir quelle est la proportion de pigments qui a été ancrée durablement, c'est-à-dire qui a résisté au nettoyage, et la proportion de pigments qui a été retirée. Ces proportions peuvent être calculées en mesurant par PIXE la concentration en pigments sur la même zone avant et après nettoyage. On appelle p la proportion de pigments ancrée durablement par rapport à la quantité totale de pigments transférés. On a :

$$p = \frac{\%_{p\ av}}{\%_{p\ ap}}$$

La figure 6.9 montre, pour plusieurs points de mesure, l'écart de couleur ΔE en fonction de p . Lorsque la valeur de p est supérieure à 1 on choisit de fixer $p = 1$. Cela se produit parfois dans le cas d'échantillons présentant une couleur très durable et est dû en partie aux incertitudes de mesure et en partie au fait qu'à l'échelle micrométrique, l'analyse ne se fait pas rigoureusement au même endroit avant et après nettoyage - la zone d'analyse est matérialisée par un cercle tracé au feutre de 0,5 mm de diamètre, ce qui ne garantit pas un pointé rigoureusement identique d'une analyse à l'autre.

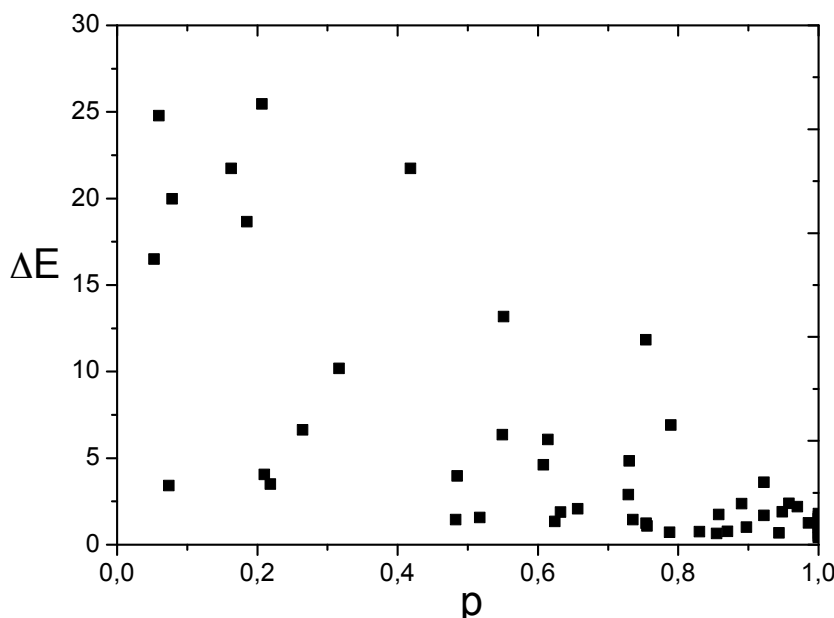


Figure 6.9 – Relation entre écart de couleur ΔE et proportion de pigments durablement ancrée p pour différents points de mesure sur des plaques orange

Il n'existe pas de relation simple entre la proportion de pigments épargnée par le nettoyage et l'écart de couleur. On pourrait s'attendre à ce que ΔE augmente lorsque la quantité

de pigments ancrée durablement diminue. En réalité, pour une même valeur de p , l'écart de couleur observé peut être très variable.

La figure 6.10 reprend les données de la figure 6.9, mais en tenant compte cette fois de l'écart de couleur à la référence avant nettoyage ΔE_{av} . En effet, sur un échantillon faiblement coloré à la base, retirer la moitié des pigments aura moins d'impact en terme d'écart de couleur que sur un échantillon intensément coloré. Des tendances plus exploitables se dégagent : pour chaque fourchette de ΔE_{av} , on peut définir une droite qui matérialise la valeur maximale de ΔE pour une valeur de p donnée. Par exemple, pour les points pour lesquels ΔE_{av} est compris entre 10 et 20, on a :

$$\Delta E_{max} = -13,2p + 14$$

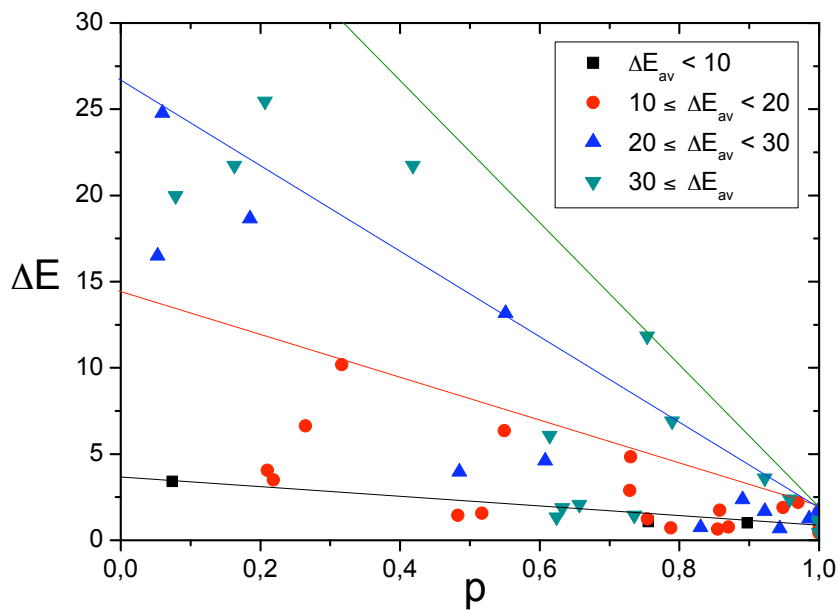


Figure 6.10 – Relation entre écart de couleur ΔE et proportion de pigments durablement ancrée p pour différents points de mesure sur des plaques orange

Ces relations entre p et ΔE_{max} ont l'intérêt de traduire facilement des exigences colorimétriques en exigences techniques. Par exemple, si une plaque de mortier affiche un ΔE_{av} de 15, et que l'utilisateur tolère au maximum un écart de couleur de 10, cela signifie qu'il doit garantir l'ancrage durable d'au moins 30% des pigments transférés.

6.3.1 Construction du diagramme de durabilité

L'écart de couleur moyen à la référence avant nettoyage $\Delta \overline{E}_{av}$ est un indicateur de la quantité de pigments présente sur la plaque avant nettoyage. L'écart de couleur $\Delta \overline{E}$ quant à lui est un indicateur de la résistance de la couleur au lessivage.

En plaçant ce couple dans un diagramme comme celui présenté figure 6.11, on peut appréhender du premier coup d'œil la qualité du transfert et de l'ancrage des pigments pour un point donné. En s'appuyant sur les figures 6.8 et 6.10, il est possible de relier chaque domaine du diagramme à des fourchettes de concentration en pigments $\%_p$ et de proportion

de pigments résistants au lessivage p . Les valeurs présentées ici sont celles obtenues sur le pigment orange ; un travail d'étalonnage comparable peut être fait pour le pigment rouge.

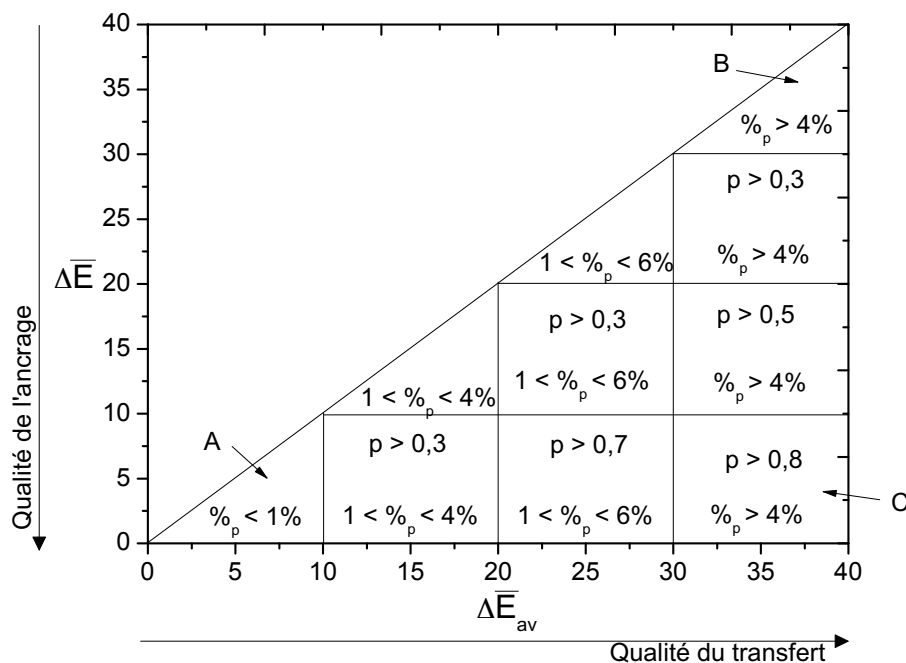


Figure 6.11 – Construction du diagramme de durabilité

La figure 6.12 propose trois exemples de plaques de mortiers situées respectivement dans les domaines A, B et C du diagramme. Le domaine A correspond à des échantillons peu colorés avant lessivage, pour lesquels le transfert des pigments est médiocre. Le domaine B correspond à des échantillons bien colorés avant lessivage, mais peu colorés après, c'est-à-dire pour lesquels le transfert s'est bien opéré mais avec une faible durabilité. Le domaine C enfin correspond à des échantillons bien colorés avant comme après lessivage, pour lesquels aussi bien le transfert que la durabilité de l'ancrage sont satisfaisants.

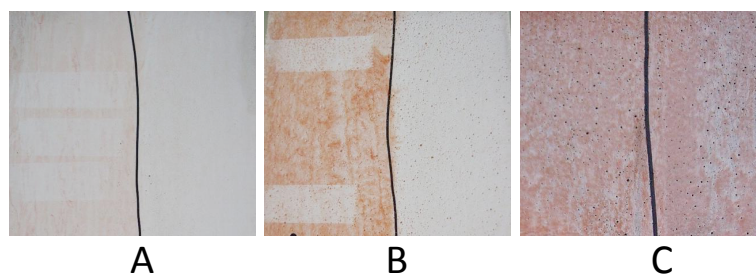


Figure 6.12 – Exemple de plaques de mortier situées dans différents domaines du diagramme de durabilité. La partie gauche n'a pas été nettoyée, la partie droite a été nettoyée à l'eau et à l'éponge.

Ce diagramme va permettre de comparer facilement l'influence des différents paramètres testés sur la durabilité de l'ancrage.

6.3.2 Influence de la nature de l'agent décoffrant

La figure 6.13 propose le diagramme de durabilité d'une série d'échantillons coffrés dans les mêmes conditions (mortier, 10% de pigments orange, application au racleur) avec des agents décoffrants différents.

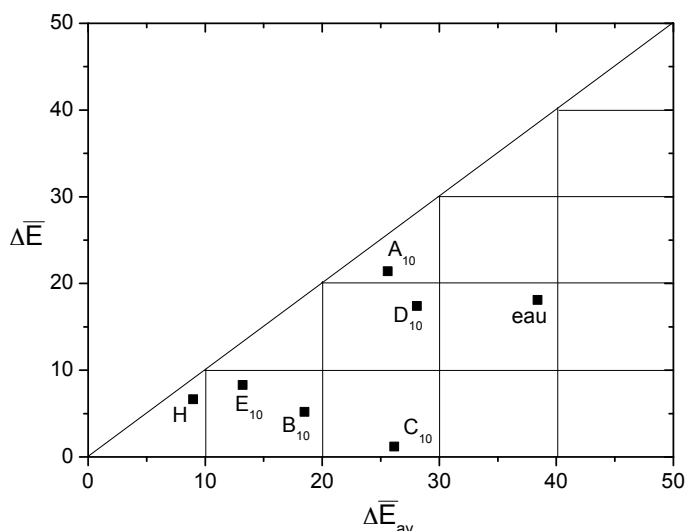


Figure 6.13 – Diagramme de durabilité d'une série d'échantillons coffrés verticalement avec des agents décoffrants différents.

Les échantillons coffrés avec de l'huile présentent un transfert et une durabilité médiocres. L'échantillon coffré à l'eau présente un excellent niveau de transfert, avec une durabilité correcte. On rappelle cependant que l'utilisation d'eau comme agent décoffrant, si elle permet de transférer et d'ancrer les pigments durablement, n'est pas une solution viable pour autant car elle pose des problèmes d'adhésion du mortier au coffrage et de corrosion de l'acier. En ce qui concerne les tensioactifs, les solutions A_{10} , C_{10} et D_{10} opèrent un transfert du même niveau, mais avec une durabilité excellente pour C_{10} , moyenne pour D_{10} et médiocre pour A_{10} . Finalement, les solutions B_{10} et E_{10} sont dans la même zone, avec pour B_{10} un transfert et une durabilité légèrement meilleurs.

La figure 6.14 propose le diagramme de durabilité d'une série d'échantillons coffrés avec les mêmes agents décoffrants que la série précédente, mais horizontalement dans des moules PVC.

La différence majeure avec la série précédente survient au niveau de l'huile, pour laquelle le transfert est cette fois excellent mais la durabilité médiocre.

Pour les autres échantillons, on retrouve les tendances de la série précédente, mais atténuées : les solutions qui conféraient une bonne durabilité le font toujours. En revanche, les solutions qui entraînaient une durabilité médiocre garantissent cette fois une durabilité moyenne, voire bonne. À part l'huile, aucune solution ne produit d'échantillon médiocre.

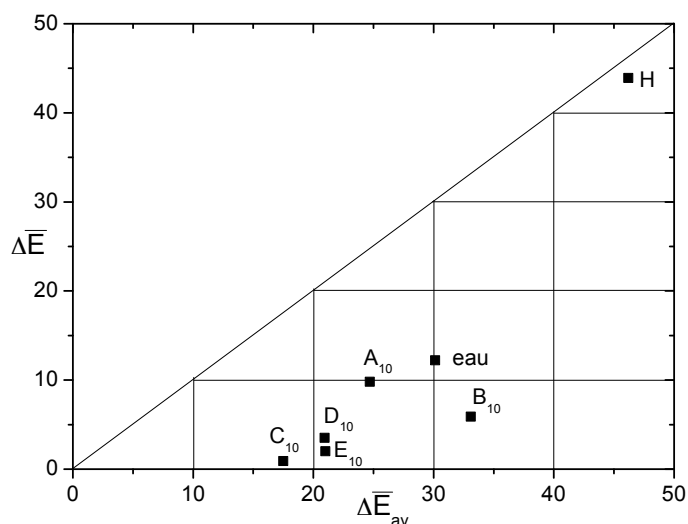


Figure 6.14 – Diagramme de durabilité d'une série d'échantillons coffrés horizontalement avec des agents décoffrants différents.

6.3.3 Influence de la proportion de tensioactif

La figure 6.15 propose le diagramme de durabilité d'une série d'échantillons coffrés dans les mêmes conditions (mortier, 10% de pigments orange, application au racleur) avec des proportions de tensioactif B dans l'eau différentes.

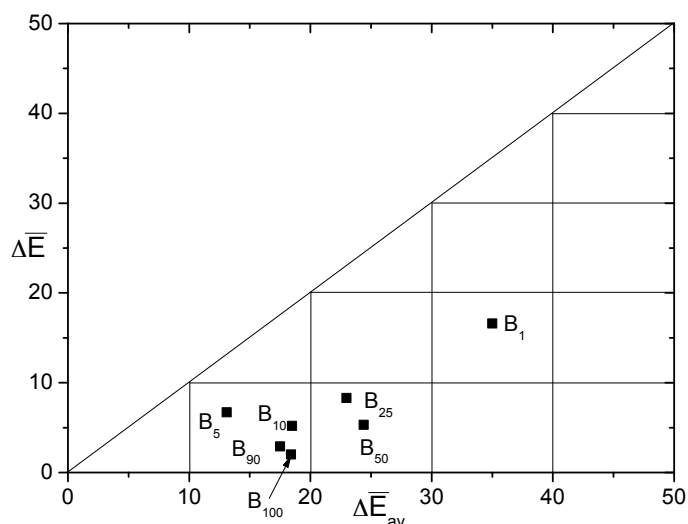


Figure 6.15 – Diagramme de durabilité d'une série d'échantillons coffrés verticalement avec des proportions de tensioactif B différentes.

Toutes les solutions de la série B garantissent une durabilité excellente, à l'exception de B_1 qui se comporte comme de l'eau et induit une durabilité correcte. Les solutions B_{25} et B_{50} , les plus visqueuses, se comportent de façon identiques, garantissant un bon transfert. Les solutions B_5 , B_{10} , B_{90} et B_{100} garantissent une excellente durabilité, mais avec un transfert un peu moins bon.

La figure 6.16 propose le diagramme de durabilité d'une série d'échantillons coffrés avec

les mêmes agents décoffrants que la série précédente, mais horizontalement dans des moules PVC.

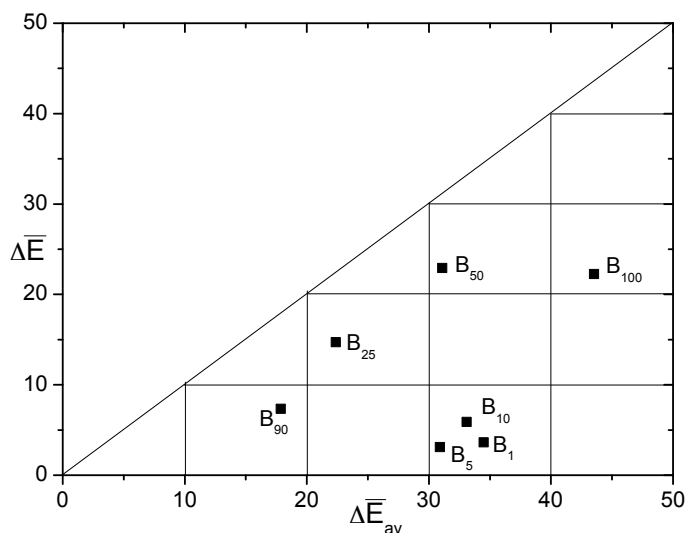


Figure 6.16 – Diagramme de durabilité d'une série d'échantillons coffrés horizontalement avec des proportions de tensioactif B différentes.

Les tendances ne sont pas les mêmes que pour un coffrage à la verticale : si B_1 , B_5 et B_{10} autorisent à la fois un ancrage et une durabilité satisfaisante, une quantité trop importante de tensioactif (B_{50} , B_{90} et B_{100}) affecte l'ancrage des pigments.

6.3.4 Influence de la nature du pigment

La figure 6.17 propose le diagramme de durabilité d'une série d'échantillons coffrés dans les mêmes conditions (mortier, 10% de pigments rouges, application au chiffon) avec des agents décoffrants différents.

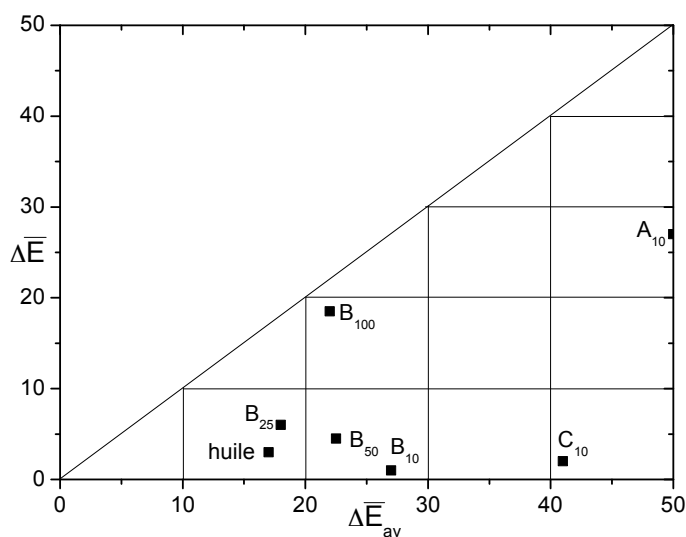


Figure 6.17 – Diagramme de durabilité d'une série d'échantillons coffrés verticalement avec des agents décoffrants différents.

Les tendances sont les mêmes que pour les échantillons équivalents orange, à l'exception des solutions B_{100} pour laquelle la durabilité est meilleure avec le pigment orange qu'avec le pigment rouge.

6.3.5 Influence de la quantité de pigments

La figure 6.18 propose le diagramme de durabilité d'une série d'échantillons coffrés dans les mêmes conditions (mortier, 10% de pigments orange, application racleur) avec différentes quantités de pigments.

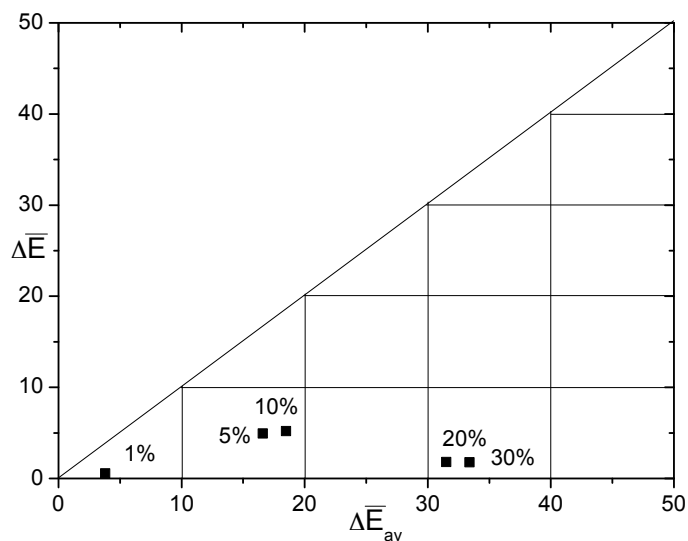


Figure 6.18 – Diagramme de durabilité d'une série d'échantillons coffrés verticalement avec différentes quantités de pigments

Les résultats des mesures PIXE avaient déjà montré qu'il est possible de transférer une quantité élevée de pigments. Le diagramme de durabilité montre que la totalité de cette quantité est ancrée durablement, même à 30% de pigments dans l'agent décoffrant.

7 Synthèse des résultats

7.1 Degré d'influence de chaque paramètre

Le tableau 7.1 propose un récapitulatif de l'influence de chaque paramètre testé sur chaque propriété évaluée. Le signe ++ indique une influence importante sur la propriété mesurée, + une influence moyenne et - une influence faible ou inexistante.

La colonne “transfert” prend en compte la quantité de pigment mesurée sur les plaques, la présence de résidus sur les coffrages et la présence de défauts de répartition surfacique. La colonne “durabilité” tient compte de la résistance de la couleur au nettoyage, évaluée par colorimétrie. La colonne “profondeur des pigments” reprend les résultats sur la localisation des pigments en surface ou dans le volume, et la colonne “état de surface” tient compte des modifications de rugosité, porosité et microstructure des mortiers par rapport aux références coffrées sans aucun produit.

	Transfert	Durabilité	Profondeur des pigments	État de surface
Nature de l'agent décoffrant	++	++	++	++
Proportion de tensioactif	-	+	++	++
Quantité d'agent décoffrant	+	-	-	++
Nature du pigment	-	-	+	-
Quantité de pigment	+	-	+	-
Mode de coulage	++	++	++	+
Formulation	+	-	-	+

Tab. 7.1 – Récapitulatif du degré d'influence des paramètres testés sur les différentes propriétés testées

Il ressort de ce bilan que deux paramètres ont une influence prédominante sur le procédé : les propriétés de l'agent décoffrant (nature, composition, quantité) et le mode de coulage. Les propriétés des pigments et celles du mortier ont des conséquences moindres sur les propriétés finales, en tout cas dans la gamme de matériaux testés.

7.2 Bilan de l'influence de la nature du tensioactif

Le tableau 7.2 propose une synthèse de l'influence des différents agents décoffrants testés sur les propriétés des plaques de mortier, dans le cas d'un coulage vertical avec 10% de pigments orange et une application de l'agent décoffrant au racleur. La signification des différentes lignes est détaillée à la page qui suit le tableau.

	Eau	Huile	A_{10}	B_{10}	C_{10}	D_{10}	E_{10}
Défauts de répartition	Dispersion	Écoulement Démouillage	Dispersion		Dispersion Écoulement		Dispersion
Ratio transféré	0,7	0,1	0,5	0,3	0,3	0,7	1,2
Résidus	+	++	++	++	-	++	++
Pigments en surface	oui	oui	oui	oui	non	oui	oui
Pigments en profondeur (μm)	15	0	0	20	70	5	0
Topographie		Empreinte Bullage	Empreinte	Empreinte			Empreinte
R_a/R_{a-ref}	1,5	1,5	1,5	4	0,8	2	0,8
Dégradation de la porosité	non	non	micro	micro et macro	micro	micro	micro
Durabilité	+	-	-	+	++	+	-

	B_1	B_5	B_{10}	B_{25}	B_{50}	B_{90}	B_{100}
Défauts de répartition	Dispersion Écoulement						
Ratio transféré	1	0,4	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3
Résidus	+	++	++	++	++	+	++
Pigments en surface	non	non	oui	oui	oui	oui	oui
Pigments en profondeur (μm)	5	80	20	1	0	0	0
Topographie			Empreinte	Empreinte	Empreinte	Empreinte Crevasses	Empreinte Crevasses
R_a/R_{a-ref}	0,6	3	4	4,5	6	5,5	5
Dégradation de la porosité	micro et macro	micro et macro	micro et macro	micro et macro	micro et macro	micro et macro	micro et macro
Durabilité	+	+	+	+	+	+	+

Tab. 7.2 – Action des différents agents décoffrants sur les propriétés de surface du mortier en coulage vertical. L'agent décoffrant est appliqué au racleur et contient 10% de pigments orange.

Signification des différentes lignes du tableau :

- “Défauts de répartition” : Les différents types de défauts de répartition surfacique tels que définis en III.5.1.
- “Ratio transféré” : Ratio entre la concentration massique en pigments mesurée en PIXE et la concentration théorique si tous les pigments étaient transférés de façon homogène.
- “Résidus” : Indicateur qualitatif de résidus de pigments sur le coffrage tel que défini en III.5.2.
- “Pigments en surface” : Présence ou non de pigments à la surface du mortier.
- “Pigments en profondeur” : Profondeur maximale à laquelle des pigments ont été détectés sous la surface.
- “Topographie” : Défauts de topographie de surface. Le terme “empreinte” désigne la présence du négatif du film d’agent décoffrant imprimé en creux à la surface du mortier. Le terme “crevasse” désigne la présence de défauts de mélange des couches successives de mortier évoqués en III.5.4.
- “ R_a/R_{a-ref} ” : Ratio entre la rugosité de mortier et la rugosité de la plaque de référence.
- “Dégradation de la porosité” : Indicateur d’une modification de la rugosité, avec l’apparition de micro ou de macro-pores.
- “Durabilité” : Niveau de résistance de la couleur au lessivage, excellent (++), moyen à bon (+) ou mauvais (-)

Commentaires pour le coulage vertical :

- Le meilleur candidat aussi bien pour le transfert complet des pigments que pour la durabilité de la couleur et l’absence de dégradation de l’état de surface est la solution C_{10} . Dans tous les autres cas, au moins une des propriétés du mortier n’est pas satisfaisante : dégradation de la rugosité, transfert seulement partiel des pigments, mauvaise durabilité de la couleur.
- Une corrélation existe entre la localisation des pigments en surface ou en profondeur et la durabilité de la couleur : la pénétration des pigments sous la surface est une condition suffisante pour que la couleur soit durable, mais pas nécessaire. Les mortiers coffrés avec les solutions B_{50} à B_{100} présentent une durabilité correcte sans que les pigments aient pénétré sous la surface. Les différents modes d’adhésion des pigments au mortier seront discutés dans la partie IV.
- Une faible proportion de tensioactif dans l’eau est suffisante pour modifier le comportement des pigments, comme le montrent les différences entre les mortiers coffrés à l’eau et les mortiers coffrés avec la solution B_1 .

- De petites variations dans la structure des molécules de tensioactifs induisent des différences importantes sur les mortiers correspondants. Par exemple, à chaîne grasse égale, deux oxydes d'éthylène supplémentaires (A_{10} devient B_{10}) suffisent à modifier complètement les propriétés finales de mortier. La profondeur de pénétration des pigments peut être directement reliée au HLB du tensioactif : plus ce dernier est hydrophile, plus les pigments ont pénétré profondément sous la surface. En revanche, les autres propriétés, en particulier l'état de surface, ne semblent pas directement corrélables au HLB.
- L'augmentation de la proportion de tensioactif en solution a une double action : dégradation de l'état des surfaces des mortiers et blocage de la pénétration des pigments.

Les mécanismes à l'origine des différences observées d'un échantillon à l'autre seront étudiés et discutés dans la partie suivante.

7.3 Bilan de l'influence du mode d'application de l'agent décoffrant

L'application des pigments au chiffon plutôt qu'au racleur a quatre conséquences :

- Disparition des défauts d'écoulement
- Augmentation de la proportion de pigments transférés
- Diminution de la profondeur maximale de pénétration des pigments
- Atténuation de la dégradation de la rugosité par rapport à la référence

7.4 Bilan de l'influence de la nature du pigment

La nature du pigment a globalement peu d'influence sur les propriétés des mortiers. Dans le cas du pigment rouge, on note cependant une disparition des défauts liés à la dispersion dans les solutions, ainsi qu'une pénétration superficielle dans le mortier dans des cas où le pigment orange reste en surface.

Il faut noter qu'il n'est pas possible de découpler l'influence des différentes propriétés des pigments (nature chimique, granulométrie, propriétés de surface ...).

7.5 Bilan de l'influence de la quantité de pigments en solution

Les variations de la quantité de pigments dans l'agent décoffrant ont les mêmes conséquences que les variations d'épaisseur de film : lorsque la solution contient plus de pigments, l'agent décoffrant a tendance à s'écouler davantage le long du coffrage, la proportion transférée est plus faible mais sur une profondeur plus importante.

7.6 Bilan de l'influence de la formulation du mortier

La seule conséquence notable de l'utilisation d'un coulis plutôt que d'un mortier est que le coulage induit davantage de déformations du film d'agent décoffrant, avec une destruction systématique de la couche de pigments (cf. III.5.1).

7.7 Bilan de l'influence du mode de coulage

Les résultats obtenus dans le cas d'un coulage horizontal sont très différents de ceux obtenus sur un coulage vertical :

- Les défauts de répartition surfacique ne sont pas de la même nature, et sont globalement moins présents avec une répartition plus homogène de la couleur.
- L'excès de pigments retrouvés au verso des plaques révèle que seule une très faible proportion des pigments versés est effectivement transférée vers le mortier. La concentration en pigments mesurée en PIXE est presque systématiquement plus faible que dans le cas du coulage vertical.
- Contrairement au cas du coulage vertical, où l'on observe différentes profondeurs de pénétration des pigments, on assiste dans le cas du coulage horizontal à une organisation "tout ou rien" : dans le cas de l'huile, les pigments restent en surface. Dans tous les autres cas, ils pénètrent intégralement dans les 50 premiers micromètres du mortier.
- L'état de surface est globalement meilleur que dans le cas d'un coulage vertical, avec moins d'effets sur la rugosité et la suppression du bullage dans le cas de l'huile.
- Le coulage dans les moules PVC induit pour certains produits la croissance de portlandite en surface de mortier.

QUATRIÈME PARTIE

MÉCANISMES DE TRANSFERT ET D'ADHÉSION DES PIGMENTS

Introduction	199
1 Interactions entre les pigments et les agents décoffrants	200
2 Interactions entre l'agent décoffrant et les coffrages	207
3 Comportement de l'interface mortier - agent décoffrage - acier pendant le coulage vertical	211
4 Comportement de l'interface mortier - coffrage pendant le coulage horizontal	230
5 Comportement de l'interface mortier - agent décoffrant - coffrage pendant la prise	232
6 Modes d'adhésion des pigments	236
7 Synthèse des mécanismes et conclusion	239

Introduction

Dans la partie III, on s'est attaché à évaluer l'influence de différents paramètres (nature de l'agent décoffrant, nature du pigment, mode de coulage) sur le transfert des pigments, l'état de surface des mortiers et la durabilité de la couleur.

Cette quatrième et dernière partie propose maintenant de comprendre par quels mécanismes ces paramètres modifient les différentes propriétés observées ou mesurées.

Comme précisé dans la partie I, la compréhension de ces mécanismes passe par l'étude de plusieurs systèmes :

- Le système pigment - agent décoffrant
- Le système agent décoffrant - coffrage
- Le système coffrage - agent décoffrant - mortier frais pendant le coulage
- Le système coffrage - agent décoffrant - mortier pendant la prise
- Le système pigment - mortier après la prise

Cette dernière partie propose donc une étude de ces différents systèmes, suivie d'une synthèse des mécanismes de transfert et d'adhésion des pigments.

1 Interactions entre les pigments et les agents décoffrants

1.1 Stabilité des pigments en solution

Le pH des agents décoffrants variant de 4 à 9, il y a un risque que les pigments ne soient pas stables dans certaines solutions. Des analyses DRX et XPS réalisées sur les pigments récupérés par filtration Büchner montrent que même dans les solutions les plus acides ou les plus basiques, les pigments ne sont pas dégradés ni en terme de composition ni en terme de structure.

1.2 Interactions avec les agents décoffrants

Les interactions entre les pigments et les différents agents décoffrants n'ont pas fait l'objet dans ce travail d'une étude complète. Les résultats présentés dans cette section ont été obtenus à partir de recherches bibliographiques ainsi qu'à partir de deux méthodes à disposition, la microscopie optique et l'XPS, afin d'évaluer au moins qualitativement le niveau d'interaction des particules avec les liquides et les conséquences en terme de dispersion des pigments dans les solutions.

1.2.1 Généralités sur les propriétés de surface des oxydes métalliques

De manière générale, les propriétés de surface d'un oxyde métallique sont essentiellement dictées par la présence de groupements hydroxy- absorbés à sa surface [Par 76].

Ces groupements $-OH$ ont deux rôles. D'abord, en milieu aqueux, ils confèrent à la surface de l'oxyde une charge électrique par des mécanismes de dissociation :



Selon le pH de la solution, l'oxyde métallique acquiert donc une charge positive ou négative plus ou moins forte appelée potentiel zeta. Par des mécanismes de répulsion électrostatique, cette charge va maintenir les particules à distance les unes des autres. À un certain pH appelé point de charge nulle (PCN), le potentiel zeta de la surface est nul et les particules d'oxyde ont alors tendance à s'agglomérer entre elles.

La littérature fournit de nombreuses valeurs du point de charge nulle de l'oxyde de fer $\alpha - Fe_2O_3$, compris entre 8 et 10 [Kur 92, Mat 98, Ji 07]. Le PCN de l'oxyde d'étain est de l'ordre de 5-6 [Lia 99], celui de l'oxyde de titane peut varier de 3-4 [Mat 98] à 6-7 [Pre 10] et celui de l'oxyde de zinc est de l'ordre de 9 [Zho 10, Kan 11].

Le second rôle des groupements $-OH$ est d'interagir avec les molécules présentes en solution, qui vont venir s'adsorber à la surface des oxydes par différents types de mécanismes (réactions acide-base, liaison hydrogène, liaisons électrostatiques ou covalentes). Les interactions entre les pigments et leur environnement dépend donc en grande partie de la réactivité des $-OH$ de surface.

1.2.2 Interactions avec l'eau

La dispersion des pigments dans l'eau provoque l'absorption de groupements $-OH$ supplémentaires à leur surface. Sur le spectre XPS de l'oxygène 1s, cela se traduit par une augmentation du pic correspondant, comme illustré figure 1.1. Dans le cas du pigment rouge pur, ce pic (noté 2 sur la figure) représente 26,5% de l'aire totale du pic de l'oxygène, contre 32,3% pour le pigment en solution. Dans le cas du pigment orange, la contribution des $-OH$ passe de 14,2% à 41,5%.

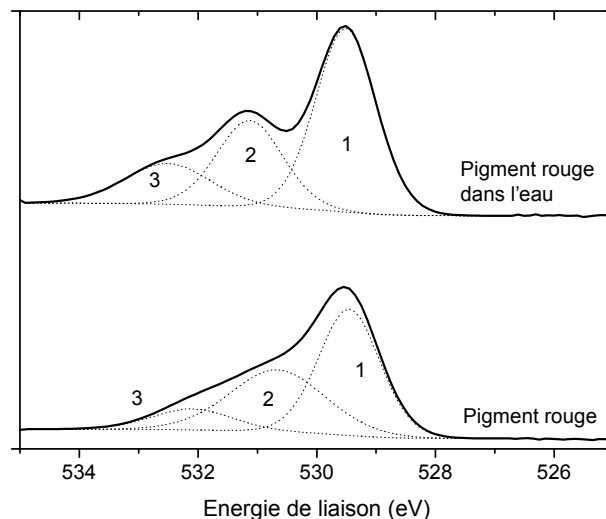


Figure 1.1 – Spectres XPS de l'oxygène 1s obtenus sur le pigment rouge seul ou après dispersion dans de l'eau déminéralisée. Le pic 1 vers 529,5 eV correspond à l'oxygène métallique de Fe_2O_3 , le pic 2 vers 531 eV aux $-OH$ de surface et le pic 3 à de l'eau ou à de la contamination.

En plus d'être chargés positivement ou négativement selon le PCN du pigment, ces $-OH$ peuvent former des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau. Dans le cas du pigment rouge, ces deux mécanismes favorisent une excellente dispersion des particules (figure 1.2).

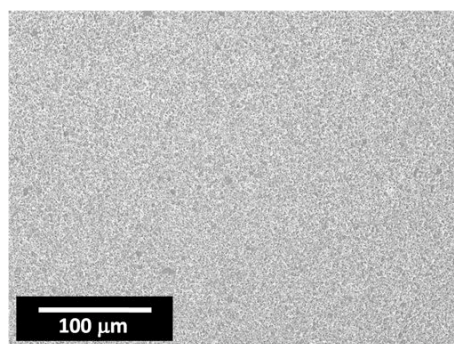


Figure 1.2 – Dispersion de pigments rouges dans de l'eau déminéralisée observée en microscopie optique en transmission

Dans le cas du pigment orange, constitué de plusieurs oxydes, la dispersion des particules est moins bonne (figure 1.3), peut-être parce que les différents oxydes, chargés différemment, ont tendance à s'attirer par des effets électrostatiques.

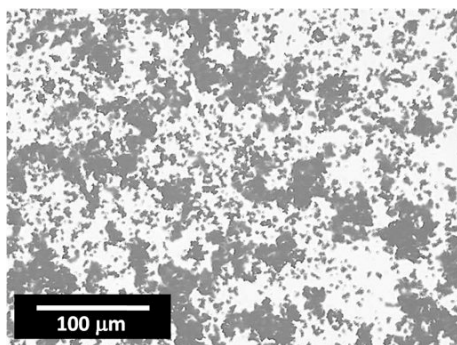


Figure 1.3 – Dispersion de pigments orange dans de l'eau déminéralisée observée en microscopie optique en transmission

1.2.3 Interactions avec les alcools gras éthoxylés

1.2.3.1 Interactions entre les oxydes d'éthylène et les oxydes métalliques

Une étude des interactions entre des chaînes d'oxydes d'éthylène (OE) et différents oxydes métalliques [Mat 98] a montré que les mécanismes d'absorption reposent sur la formation de liaisons hydrogènes entre l'oxygène d'un OE et les $-OH$ de surface. L'absorption des OE est d'autant plus susceptible de se produire que l'oxyde métallique est acide, c'est-à-dire avec un faible PCN. Les autres types d'interactions entre les OE et l'oxyde sont peu susceptibles de se produire. En particulier, les réactions acide-base entre un oxygène de l'OE, base de Lewis, et les ions métalliques en surface des particules, acides de Lewis, ne peuvent pas se produire en raison du manque d'accessibilité des sites acides à la surface des oxydes.

1.2.3.2 Influence de la longueur de la chaîne hydrophile

La figure 1.4 présente les spectres XPS de l'étain 3d obtenus sur le pigment orange avant ou après mise en solution dans les agents décoffrants A_{10} , B_{10} et C_{10} .

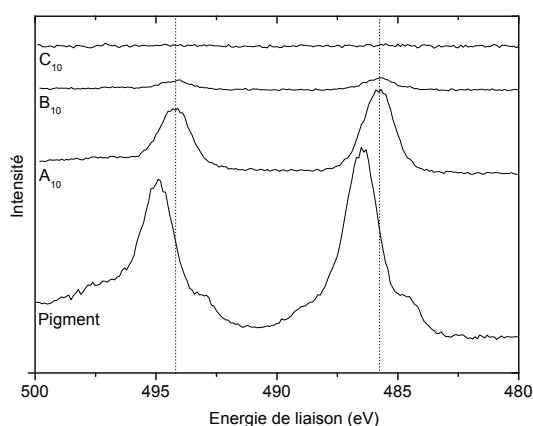


Figure 1.4 – Spectre XPS de l'étain 3d pour le pigment orange avant et après mise en solution dans A_{10} , B_{10} et C_{10}

La première remarque est que plus la longueur de la chaîne hydrophile du tensioactif est longue (de A à C), moins le signal de l'étain est intense, voire nul dans le cas de C_{10} . Étant donné que la profondeur d'analyse en XPS est de l'ordre de 10 nm, cela signifie que les

molécules de tensioactifs absorbées en surface des pigments forment une couche dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques nanomètres, et augmente avec la masse molaire du tensioactif.

La seconde remarque est que, après ajustement du spectre complet en plaçant le pic de carbone à 285 eV, le doublet de l'étain est décalé de 0,6 eV vers les basses énergies par rapport au pigment seul. Cela peut signifier qu'il existe une interaction entre l'étain de surface et le tensioactif, dont la nature exacte n'a pas été étudiée plus avant. Les spectres du titane et du zinc ne présentent pas de décalage. Les spectres de l'oxygène n'apportent pas d'informations.

Dans le cas du pigment rouge, les spectres XPS du fer 2p révèlent lors de la mise en solution dans le produit A_{10} l'apparition d'un pic supplémentaire à 707 eV par rapport au spectre de référence (figure 1.5).

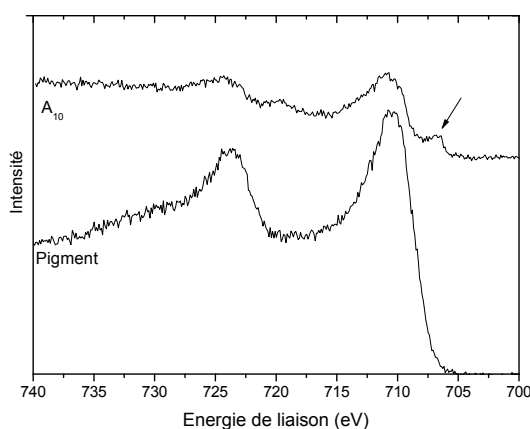


Figure 1.5 – Spectre XPS du fer 2p pour le pigment rouge avant et après mise en solution dans A_{10}

Ce pic, caractéristique du fer métallique, peut indiquer l'existence d'interactions de type acide-base entre les ions Fe^{2+} de surface et les oxygènes de la chaîne hydrophile, interactions facilitées par la courte longueur de chaîne dans le cas du tensioactif A (3 oxydes d'éthylène). Il n'a pas été possible de vérifier la présence de ce pic pour les autres solutions, le signal du fer étant complètement absorbé par la couche de tensioactif en surface du pigment.

La figure 1.6 présente les dispersions de pigment orange dans A_{10} , B_{10} et C_{10} observées en microscopie optique.

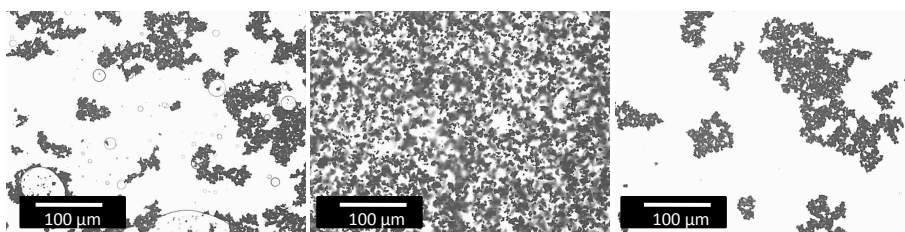


Figure 1.6 – Dispersions de pigments orange dans les solutions A_{10} , B_{10} et C_{10} observées en microscopie optique en transmission

Dans tous les cas, le pigment orange est mieux dispersé que dans l'eau. La solution B_{10} offre une meilleure dispersion que les solutions A_{10} et C_{10} , équivalentes. Ceci est probablement dû au fait que, si l'absorption du tensioactif en surface du pigment a lieu dans tous les

cas, la structure de la solution B_{10} permet de stabiliser la dispersion. En effet, à 10% dans l'eau, les tensioactifs A , B et C ont des comportements différents. Le produit A , non miscible avec l'eau, forme une phase indépendante. Le produit C forme des micelles sphériques. Le produit B , en revanche, forme une phase cubique ou hexagonale, formée de micelles cylindriques, qui rigidifie la solution et permet de maintenir les particules à distance les unes des autres (cf. III.1.3.1.2).

Des observations similaires peuvent être faites sur le pigment rouge, avec un niveau de dispersion globalement meilleur quelle que soit la solution.

1.2.3.3 Influence de la longueur de la chaîne hydrophobe

Les interactions entre les pigments et le tensioactif D sont similaires à celles décrites pour le tensioactif B : l'allongement de la chaîne grasse de 13 à 17 carbones (en moyenne) a peu d'influence sur le comportement de la solution.

1.2.3.4 Influence de la quantité de tensioactif

Pour le pigment orange, de 0 à 50% de tensioactif B dans l'eau, l'augmentation de la proportion de tensioactif a les mêmes conséquences que le passage de A_{10} à B_{10} : plus la quantité d'agent décoffrant est élevée, moins le pigment est détectable en XPS et meilleure est la dispersion (figure 1.7).

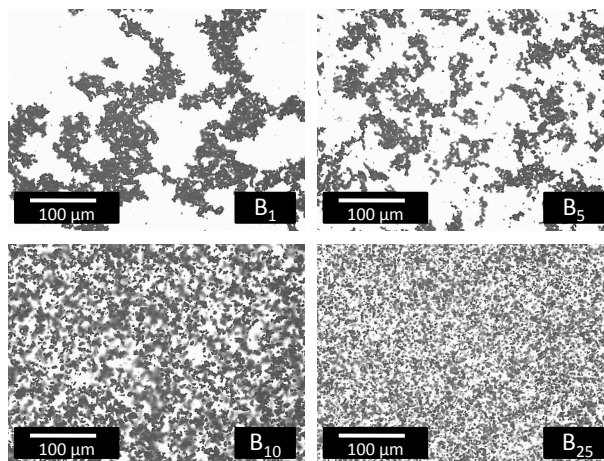


Figure 1.7 – Dispersions de pigments orange dans les solutions B_1 , B_5 , B_{10} et C_{25} observées en microscopie optique en transmission

La solution B_{50} est trop visqueuse pour permettre une incorporation correcte des pigments, à moins de mélanger longuement l'ensemble à la spatule. Quel que soit le degré de dispersion atteint, les pigments sont ensuite complètement stabilisés par le gel de la solution. Dans les solutions B_{90} et B_{100} , la dispersion des pigments orange est similaire à celle obtenue dans B_5 . Quelle que soit la proportion de B dans l'eau, le signal XPS de l'étain, lorsqu'il est détectable, présente systématiquement le même décalage vers les basses énergies que pour la solution B_{10} .

Dans le cas du pigment rouge, l'effet de la quantité de tensioactif sur la dispersion est inversé : plus il y a de tensioactif *B* dans l'eau, moins la dispersion des pigments est bonne.

1.2.4 Interactions avec l'amine grasse éthoxylée

Dans la solution E_{10} , les pigments ont un comportement très différent par rapport aux autres solutions : le pigment orange floccule complètement et forme une pâte très visqueuse au fond du flacon, alors que le pigment rouge est très bien dispersé. Cette différence par rapport aux autres produits s'explique par le fait que la solution E_{10} est la seule à être basique (pH 9), toutes les autres étant soit neutres soit acides.

Dans le cas du pigment orange, les analyses XPS révèlent pour l'étain le même décalage de 0,6 eV vers les faibles énergies déjà observé pour les alcools gras, ce qui traduit probablement le même type d'interactions entre la chaîne éthoxylée et la surface des pigments.

Les spectres du carbone 1s et de l'oxygène 1s apportent une information complémentaire : la contribution de la chaîne polaire (liaison $C-O$ à 533 eV pour l'oxygène et 286,5 eV pour le carbone) est très réduite par rapport à l'amine grasse sans pigments (figure 1.8). Cela révèle que les amas de pigments orange sont entourés d'une couche de tensioactif bien orientée, avec les têtes polaires absorbées sur le pigment et les queues hydrophobes vers l'extérieur. Les spectres de l'azote n'apportent pas d'informations.

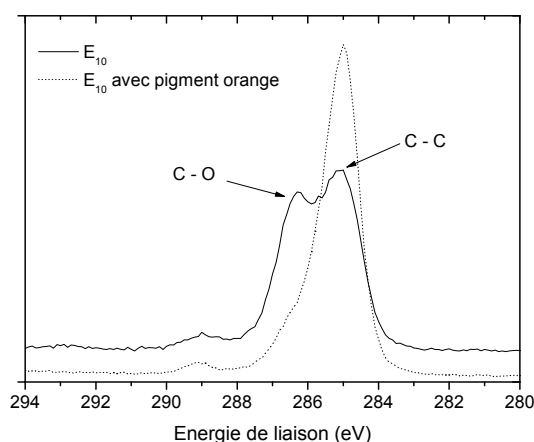


Figure 1.8 – Spectre XPS du carbone 1s pour la solution E_{10} seule et avec pigments orange

Dans le cas du pigment rouge, les spectres du carbone et de l'oxygène sont identiques à ceux de l'amine grasse seule, et le signal du fer n'est pas détecté.

1.2.5 Interactions avec l'huile

Dans le cas de l'huile, les analyses XPS ne fournissent pas d'informations intéressantes, les spectres étant identiques à ceux des pigments seuls. Les observations à l'œil nu et en microscopie optique montrent que le pigment rouge dispersé dans l'huile a tendance à s'agglomérer. Le pigment orange quant à lui présente différents comportements selon les particules observées : certaines sont très bien dispersées, d'autres forment des amas de plusieurs dizaines de micromètres (figure 1.9).

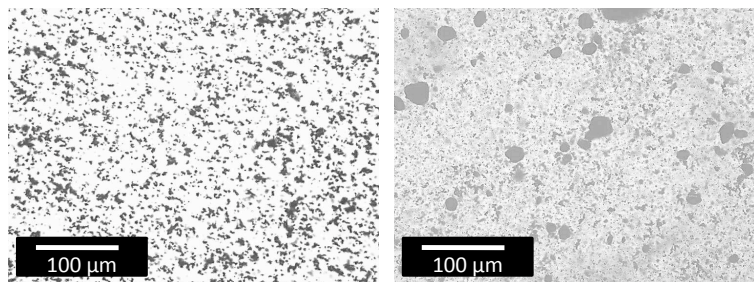


Figure 1.9 – Dispersions de pigments rouges (à gauche) et de pigments orange (à droite) dans l’huile observées en microscopie optique en transmission

1.3 En résumé

Les résultats présentés dans cette section peuvent être résumés de la façon suivante :

- Les tensioactifs non-ioniques forment une couche de quelques nanomètres d’épaisseur autour des pigments, d’autant plus épaisse que la molécule de tensioactif est longue ou que la solution est structurée (couche plus épaisse pour une structure lamellaire ou cylindrique que pour des micelles sphériques).
- L’absorption des tensioactifs non ioniques se fait probablement par formations de liaisons hydrogènes entre les $-OH$ de surface et les $-O-$ des OE, mais les spectres XPS du fer et de l’étain montrent qu’il existe peut-être une interaction directe entre le tensioactif et les ions métalliques de surface des pigments.
- De manière générale, le pigment rouge, plutôt basique, et le pigment orange, plutôt acide, se comportent de manière différente dans une même solution : lorsque le premier est bien dispersé, le second a plutôt tendance à s’agglomérer (eau, E_{10}). Inversement, lorsque le pigment orange est bien dispersé, en tout cas en partie, le pigment rouge a tendance à flocculer (huile).
- Plus les solutions sont visqueuses, plus la dispersion des pigments est stable.

Les tableaux 1.1 et 1.2 synthétisent le niveau de dispersion des deux pigments dans les différents solutions.

	Pigment rouge	Pigment orange
Eau	Excellent	Moyen
Huile	Moyen	Moyen à excellent
A_{10}	Bon	Moyen
B_{10}	Bon	Bon
C_{10}	Bon	Moyen
D_{10}	Bon	Bon
E_{10}	Excellent	Mauvais

Tab. 1.1 – Niveau de dispersion des deux pigments dans les différentes solutions de décoffrage

	Pigment rouge	Pigment orange
B_1	Bon	Moyen
B_5	Bon	Moyen
B_{10}	Bon	Bon
B_{25}	Excellent	Bon
B_{50}	Mauvais à excellent	Mauvais à excellent
B_{90}	Bon	Moyen
B_{100}	Bon	Moyen

Tab. 1.2 – Niveau de dispersion des deux pigments dans les différentes solutions de tensioactif B.

2 Interactions entre l'agent décoffrant et les coffrages

2.1 Mesure des angles de contact

Les angles de contact statiques entre les agents décoffrants et les différents coffrages ont été mesurés selon la procédure décrite dans l'annexe B.11. Avant chaque mesure, les coffrages ont subi la même préparation que pour la réalisation des plaques de mortier : nettoyage à l'eau et au savon puis à l'acétone des plaques d'acier, nettoyage à l'eau et au savon puis à l'éthanol des plaques de PVC.

Les résultats sont synthétisés dans les deux tableaux 2.1 et 2.2. Les valeurs indiquées sont les moyennes sur cinq mesures des valeurs de θ à $t = 120s$, à l'étalement maximal de la goutte. Les mesures n'ont pas pu être effectuées pour les solutions B_{25} et B_{50} , trop visqueuses. Le terme "étalement" désigne des angles de contact trop faibles pour être correctement mesurés. Les écart-types sur les mesures sont systématiquement inférieurs à 4° .

Agent décoffrant	Sans pigment	Pigment rouge	Pigment orange
Eau	72	73	67
H	14	12	24
A_{10}	étalement	11	15
B_1	étalement	10	22
B_5	25	18	21
B_{10}	33	31	25
B_{90}	10	étalement	11
B_{100}	10	19	18
C_{10}	8	15	25
D_{10}	28	32	30
E_{10}	11	31	26

Tab. 2.1 – Angle de contact statique θ ($^\circ$) entre les coffrages en acier et les différentes solutions de décoffrage. La quantité de pigment est de 10 g pour 100 g de liquide.

2.1.1 Influence de la nature du produit sur l'angle de contact

Que ce soit sur l'acier ou le PVC, l'eau se distingue des autres produits par un angle de contact plus élevé, révélant la nature peu hydrophile des coffrages.

À l'exception de l'eau, tous les produits s'étaient bien sur les coffrages, avec des angles de contact inférieurs à 16° . La présence d'angles de contact un peu élevés dans certains cas (B_5 , B_{10} et D_{10}) n'est pas due à de plus faibles interactions entre les tensioactifs et les coffrages, mais à la formation de phases eau-tensioactif qui rigidifient la solution et limitent son étalement.

Agent décoffrant	Sans pigment	Pigment rouge	Pigment orange
Eau	66	61	65
H	étalement	étalement	étalement
A_{10}	étalement	étalement	9
B_1	14	15	14
B_5	17	8	21
B_{10}	25	30	30
B_{90}	étalement	étalement	étalement
B_{100}	10	10	étalement
C_{10}	12	11	19
D_{10}	22	24	27
E_{10}	13	19	13

Tab. 2.2 – Angle de contact statique θ (°) entre les coffrages en PVC et les différentes solutions de décoffrage. La quantité de pigment est de 10 g pour 100 g de liquide.

2.1.2 Influence de la nature du coffrage sur l'angle de contact

De manière générale, les liquides s'étalent davantage sur la plaque en PVC que sur la plaque d'acier. Cela provient du fait que contrairement au PVC, l'acier peut devenir moins hydrophile en se couvrant d'une couche de contaminants organiques - les analyses XPS présentées en III.1.4 avaient bien montré la présence d'une couche superficielle de carbone et d'oxygène - qui confère à la surface des propriétés hydrophobes qu'elle n'aurait pas si elle était composée d'acier uniquement.

2.1.3 Influence de l'ajout de pigment sur l'angle de contact

La présence de pigments dans la solution modifie dans certains cas la valeur de l'angle de contact. Pour les écarts les plus faibles, on peut considérer qu'il s'agit d'un artefact de mesure, avec les amas de pigments qui déforment la goutte : c'est le cas par exemple de l'angle "eau / pigment orange" sur acier.

Si on ne considère que les écarts les plus significatifs ($\Delta\theta > 5^\circ$), on constate les tendances suivantes :

- L'impact de l'ajout de pigment sur l'angle de contact est plus marqué dans le cas de l'acier que dans le cas du PVC.
- Dans le cas du pigment orange et de l'acier, l'angle de contact augmente pour l'huile et les solutions A_{10} , C_{10} , B_1 et B_{100} , et diminue pour les solutions B_5 et B_{10} . Pour le pigment rouge, la tendance est la même, à l'exception de l'huile pour laquelle l'angle est invariable.

Il semblerait donc que la présence des pigments modifie les interactions entre les agents décoffrants et l'acier, et dans une moindre mesure le PVC, peut-être en mobilisant les sites hydrophobes des produits et donc en limitant leurs interactions avec le coffrage.

2.2 Structuration des films sur les plaques d'acier

Lorsque les solutions de tensioactif sont appliquées au racleur sur les plaques d'acier, on observe dans un premier temps une certaine mobilité des pigments au sein du film, induite par les mouvements de l'eau contenue dans les solutions à la surface de l'acier hydrophobe. En quelques minutes, une partie de l'eau des solutions s'évapore, et les pigments se déposent sur la plaque de façon plus ou moins homogène en formant une couche plus ou moins épaisse (figure 2.1).

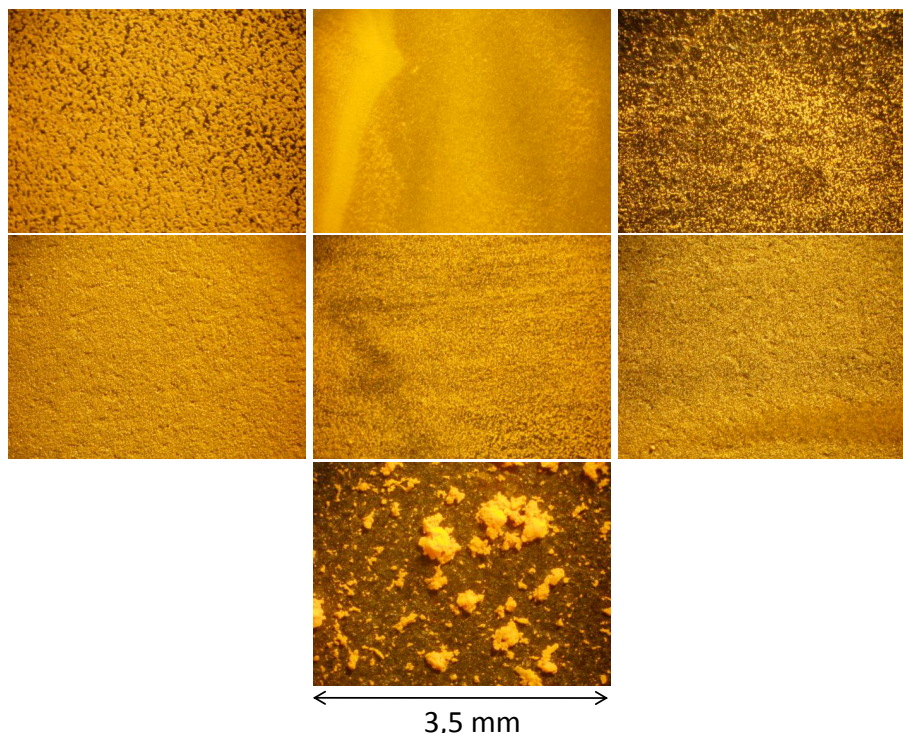


Figure 2.1 – Observation à la loupe binoculaire de films d'agents décoffrants sur une plaque d'acier. De haut en bas et de gauche à droite : Eau, H, A₁₀, B₁₀, C₁₀, D₁₀ et E₁₀. L'échelle est la même pour toutes les images.

La question de l'évaporation de l'eau depuis une solution de tensioactif n'est pas simple : selon la nature du tensioactif, la viscosité du mélange, les structures micellaires présentes et la nature des interactions eau / tensioactif, la vitesse d'évaporation de l'eau peut varier considérablement [Sef 04, Fai 07]. À l'œil nu, l'évaporation de l'eau est bien visible et se traduit par la disparition progressive de l'aspect brillant du film de pigments (figure 2.2).

Ce changement d'aspect n'est pas observé pour les solutions B₅, B₁₀, B₂₀, B₅₀ et D₁₀, ce qui révèle une cinétique d'évaporation plus lente, probablement imputable à la viscosité et à la structuration des solutions.

Dans tous les autres cas, un séchage rapide est observé. Lorsque la plaque est placée dans les boîtes en bois destinées au coulage, il ne reste en surface de l'acier qu'un film de tensioactif et de pigments, avec une faible quantité d'eau. Dans le cas de l'eau pure, il ne reste en surface de l'acier que des pigments secs, dont la surface est couverte de groupements

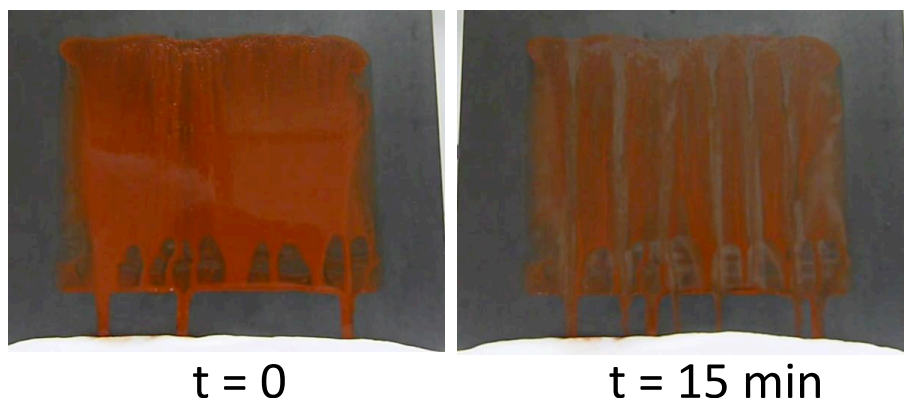


Figure 2.2 – Plaque d’acier couverte d’un film de $50\ \mu\text{m}$ de la solution C_{10} avec pigments rouges, immédiatement après application à gauche et 15 minutes plus tard à droite.

–OH, comme l’ont montré les analyses XPS présentées en 1.2.2.

Étant donné la nature moins hydrophile de l’acier, il est probable que les tensioactifs soient orientés avec leur queue hydrophobe du côté du coffrage et leur tête polaire vers les pigments. Nous verrons dans le chapitre suivant que lorsque le HLB du tensioactif augmente, une goutte d’eau déposée sur le film de pigments s’étale de moins en moins, révélant différents niveaux d’orientation des molécules lors de leur absorption en surface des pigments.

3 Comportement de l'interface mortier - agent décoffrant - acier pendant le coulage vertical

Le comportement de l'interface entre le mortier en écoulement et le coffrage enduit de pigment est le paramètre-clé du procédé. C'est lui qui gouverne la localisation finale des pigments au sein du mortier. Deux types de mécanismes doivent être distingués : ceux qui relèvent d'effets physico-chimiques, et ceux qui relèvent d'effets mécaniques.

3.1 Comportement physico-chimique

3.1.1 Calcul des coefficients de solubilité

Le coefficient de solubilité δ d'une espèce, aussi appelé paramètre de Hildebrand ou paramètre de cohésion, représente la force d'attraction entre les molécules de cette espèce. Il peut être calculé par la méthode de Hoy, qui repose sur le principe d'additivité des propriétés thermodynamiques : le coefficient de solubilité δ d'une molécule peut être calculé à partir des propriétés de chaque groupe fonctionnel qui la compose.

La formule de calcul de δ est la suivante :

$$\delta = \frac{F_t + \frac{B}{\bar{n}}}{V}$$

où F_t est la fonction d'interaction molaire de la molécule, V son volume molaire, \bar{n} un facteur correctif pour la non-idéalité de l'espèce considérée et B une constante.

Les valeurs de F_t , \bar{n} et V de chaque molécule peuvent être calculées à partir des valeurs F_{ti} , \bar{n}_i et V_i de chaque groupe fonctionnel i qui la compose par une simple relation d'additivité du type :

$$V = \sum n_i V_i$$

où n_i est le nombre de groupes fonctionnels i dans la molécule.

Finalement, les valeurs de F_{ti} , \bar{n}_i et V_i des groupes fonctionnels sont disponibles dans la littérature [Gru 99].

Le tableau 3.1 présente les coefficients de solubilité des différents constituants des agents décoffrants. Celui de l'huile a été calculé en considérant la molécule de tétraoléate de pentaé- rithritol, dont la formule est présentée figure 3.1.

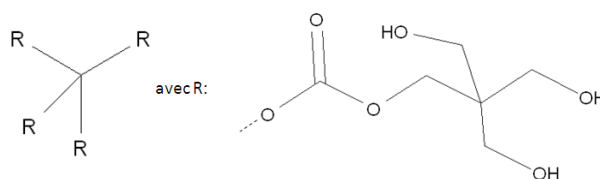


Figure 3.1 – Molécule de tétraoléate de pentaé- rithritol

Produit	δ ($MPa^{1/2}$)
Eau	47,9
Huile (base)	18,7
<i>A</i>	20,4
<i>B</i>	20,6
<i>C</i>	20,8
<i>D</i>	20,2
<i>E</i>	21,1

Tab. 3.1 – Coefficients de solubilité des constituants des agents décoffrants

L'intérêt du paramètre de solubilité est qu'il permet d'évaluer simplement la probabilité de mélange de deux espèces via le calcul de l'enthalpie de mélange ΔH_m . Pour deux espèces *a* et *b*, on a :

$$\Delta H_m \propto (\delta_a - \delta_b)^2$$

Pour que le mélange soit favorable, il faut que l'enthalpie soit la plus faible possible, c'est-à-dire que l'écart entre δ_a et δ_b soit le plus réduit possible. Dans le cas de la thèse, il est intéressant d'évaluer la compatibilité des différents agents décoffrants avec l'eau capillaire, que l'on assimilera à de l'eau pure. Thermodynamiquement parlant, le mélange de l'agent décoffrant et de l'eau capillaire sera plus favorable pour des produits ayant un δ plus proche de celui de l'eau, c'est-à-dire plus proche de 47,9. Le meilleur candidat est donc *E*, suivi de *C*, *B*, *A*, *D* et finalement l'huile. De manière logique, plus la proportion relative tête polaire / queue hydrophobe est élevée, plus le produit est thermodynamiquement compatible avec l'eau.

3.1.2 Observations du système acier - agent décoffrant - goutte d'eau

Afin d'évaluer les interactions physico-chimiques entre le coffrage et le mortier frais, on assimile ce dernier à de l'eau, dans un premier temps, et on observe le comportement de l'interface lorsque qu'une goutte de 1 μL est déposée sur le coffrage à l'aide d'une pipette en plastique. Quatre comportements différents ont été observés :

3.1.2.1 Étalement instantané

Dans le premier cas, la goutte d'eau s'étale instantanément sur le film d'agent décoffrant (contenant 10% de pigments), avec plusieurs effets possibles :

- Effet n°1 : la présence de la goutte n'a aucun effet sur le film des pigments. C'est le cas lorsque l'agent décoffrant utilisé est de l'eau pure, auquel cas la goutte d'eau vient progressivement mouiller les pigments couverts de $-OH$ sans les déplacer (figure 3.2).

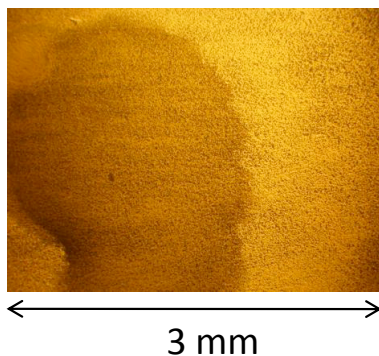


Figure 3.2 – Observation à la loupe binoculaire d'une goutte d'eau sur une plaque d'acier après application du mélange eau - pigments

- Effet n°2 : l'étalement de la goutte d'eau sur le film d'agent décoffrant provoque l'arrachement d'une partie des pigments enrobés de tensioactifs, qui passent alors en solution dans le film d'eau. C'est le cas pour les solutions A_{10} , B_1 , B_{50} et E_{10} . Pour B_1 et E_{10} , les grains de pigments qui passent en solution sont de quelques dizaines de micromètres. Pour B_{50} , il s'agit de gros amas de plusieurs centaines de micromètres, probablement entourés de gel. Dans tous les cas, la proportion de pigments qui passe dans l'eau est faible, une majorité restant sur le coffrage.
- Effet n°3 : l'impact mécanique de la goutte provoque un écartement des pigments autour du point d'impact de la goutte. C'est le cas pour la solution A_{10} (figure 3.3).

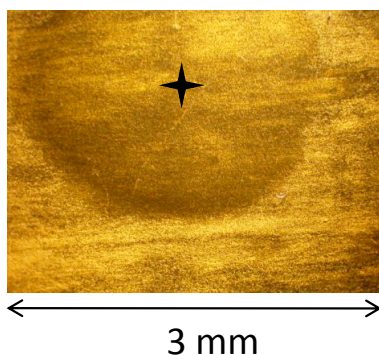


Figure 3.3 – Observation à la loupe binoculaire d'une goutte d'eau sur une plaque d'acier après application du mélange A_{10} - pigments. L'étoile matérialise le centre de la goutte.

3.1.2.2 Étalement progressif

Dans certains cas, la goutte d'eau ne s'étale pas immédiatement lorsqu'elle est déposée à la surface du coffrage (figure 3.4).

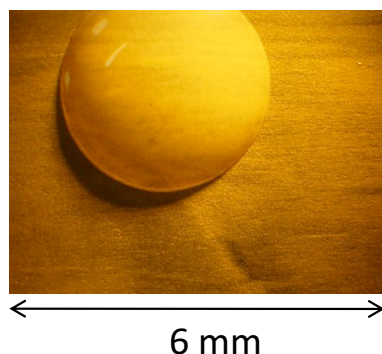


Figure 3.4 – Observation à la loupe binoculaire d’une goutte d’eau sur une plaque d’acier après application du mélange C_{10} - pigments

Dans les minutes qui suivent le dépôt, la goutte finit par s’étaler progressivement. Lorsque les bords de la goutte progressent en glissant sur le film de tensioactif, les pigments qu’ils rencontrent semblent remonter le long des parois de la goutte, donnant l’impression que l’eau soulève le film de pigment en le déchirant, comme l’illustre la figure 3.5. Au final, il reste donc une zone d’acier partiellement couverte de pigments au niveau du point d’impact de la goutte, entourée d’une couronne où les pigments sont entièrement récupérés par la goutte.

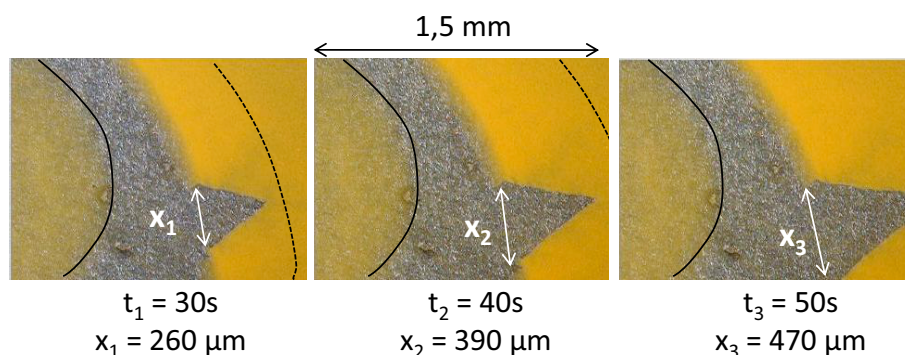


Figure 3.5 – Observation à la loupe binoculaire de l’étalement d’une goutte d’eau sur une plaque d’acier couverte du mélange B_{10} - pigments. La ligne pleine représente le bord de la goutte à $t = 0$. La ligne en pointillés représente le bord de la goutte à t_1 et t_2 (en dehors du cadre pour la troisième image)

Ce cas de figure a été observé pour les solutions B_5 , B_{10} , B_{20} , C_{10} et D_{10} .

3.1.2.3 Pas d’étalement

Dans le cas de l’huile, la goutte d’eau ne s’étale pas du tout sur le film d’huile. Une partie des pigments contenus dans l’huile dans la zone sous la goutte est chassée vers les bords par interactions hydrophobes et forme une couronne de pigment autour de la goutte (figure 3.6). Les pigments les plus en profondeur dans le film d’huile ne sont pas affectés par la présence de l’eau en surface et restent à leur place. Ce mécanisme de répulsion des pigments explique le réseau de lignes observées sur les plaques de mortiers coffrées avec de l’huile : au contact du mortier frais, les pigments se démouillent par interactions hydrophobes.

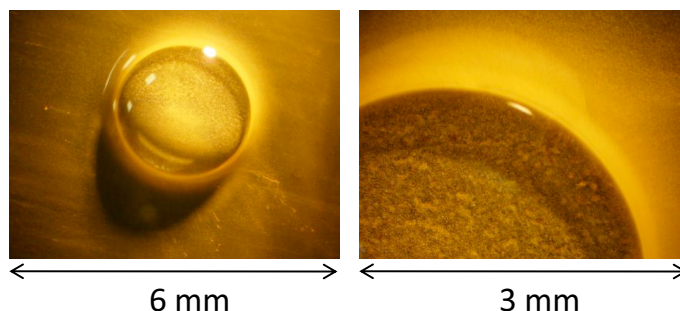


Figure 3.6 – Observation à la loupe binoculaire d’une goutte d’eau sur une plaque d’acier après application du mélange huile - pigments

3.1.2.4 Gélification

Dans le cas des solutions B_{90} et B_{100} , le contact de la goutte d’eau provoque une gélification de la solution. Sous l’impact mécanique de la goutte, les pigments sont d’abord chassés vers l’extérieur, puis figés au sein du gel qui se forme presque instantanément (figure 3.7).

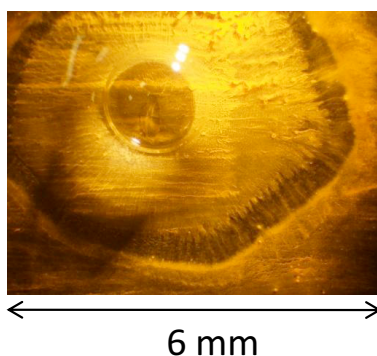


Figure 3.7 – Observation à la loupe binoculaire d’une goutte d’eau sur une plaque d’acier après application du mélange B_{90} - pigments

3.1.3 Observations du système acier - agent décoffrant - coulis de ciment

On remplace cette fois la goutte d’eau par une goutte de coulis de ciment, constituée d’un mélange eau - ciment blanc avec un E/C de 0,5. Le ciment utilisé est le même que pour la réalisation des plaques de mortier.

Contrairement à la goutte d’eau, la goutte de coulis ne s’étale jamais, ce qui est logique étant donné les propriétés rhéologiques des coulis qui possèdent une contrainte seuil.

3.1.3.1 Cas de l’huile

Dans le cas de l’huile, on observe les mêmes phénomènes que lorsqu’on dépose une goutte d’eau (cf. 3.1.2) , à savoir la formation d’une couronne de pigments autour de la goutte, schématisée figure 3.8.

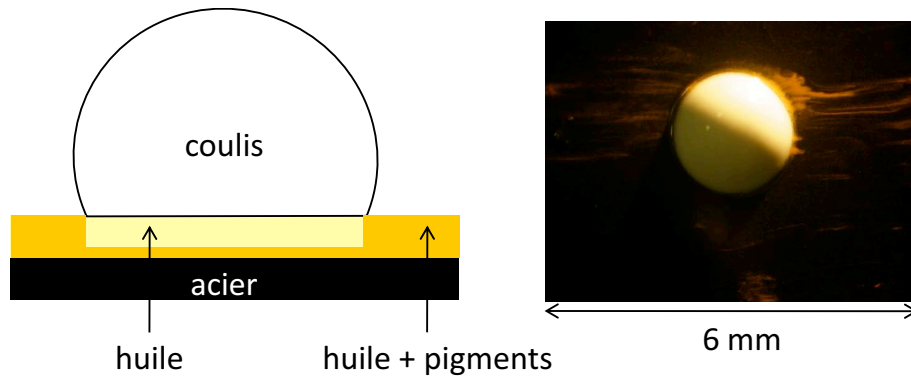


Figure 3.8 – À gauche, représentation schématique d’une goutte de coulis sur une plaque d’acier enduite d’huile et de pigments orange. À droite, observation à la loupe binoculaire correspondante.

3.1.3.2 Cas de l’eau

Dans le cas de l’eau, les observations à la binoculaire révèlent que la goutte de coulis épouse les grains de pigments, avec une accumulation notable au niveau de la périphérie (cf. figure 3.9).

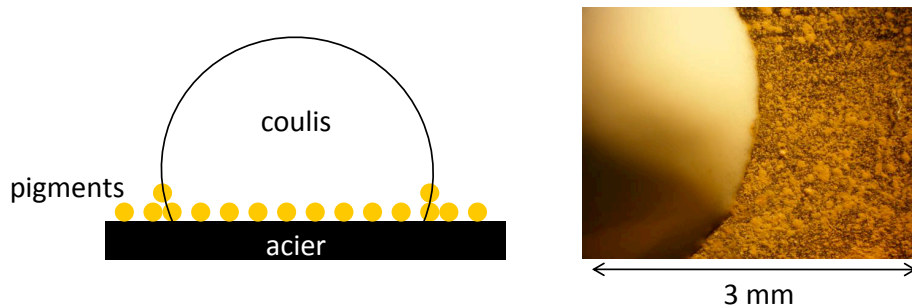


Figure 3.9 – À gauche, représentation schématique d’une goutte de coulis sur une plaque d’acier enduite d’eau et de pigments orange. À droite, observation à la loupe binoculaire correspondante.

3.1.3.3 Cas de E_{10}

Dans le cas de la solution E_{10} , la goutte de coulis est posée sur les amas de pigments floculés, mais l’observation de la périphérie de la goutte montre la présence de grains de pigments très bien dispersés sur une certaine hauteur. Il est probable que cette couche de pigment n’existe pas qu’à la périphérie de la goutte, mais sur toute sa surface, comme schématisé figure 3.10.

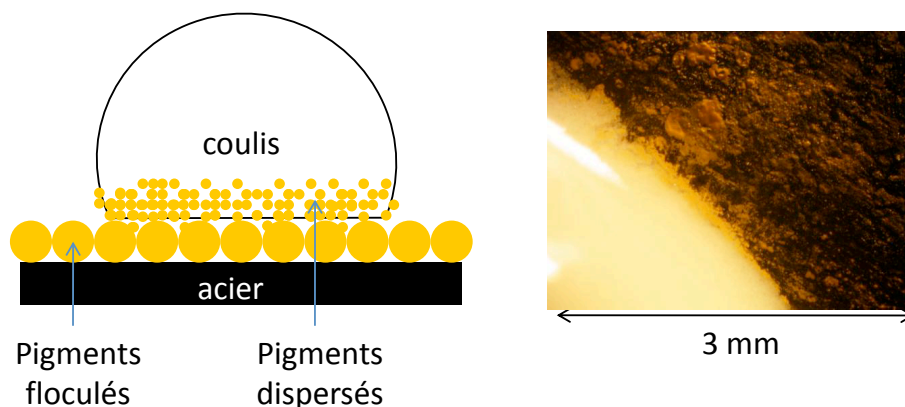


Figure 3.10 – À gauche, représentation schématique d’une goutte de coulis sur une plaque d’acier enduite de solution E_{10} et de pigments orange. À droite, observation à la loupe binoculaire correspondante.

3.1.3.4 Cas de B_{90} et B_{100}

Dans le cas de B_{90} et B_{100} , le dépôt de la goutte de coulis provoque, comme dans le cas d’une goutte d’eau, une gélification immédiate de la solution. L’observation de la périphérie de la goutte révèle que cette gélification permet aux pigments et au coulis de se mélanger sur une certaine épaisseur.

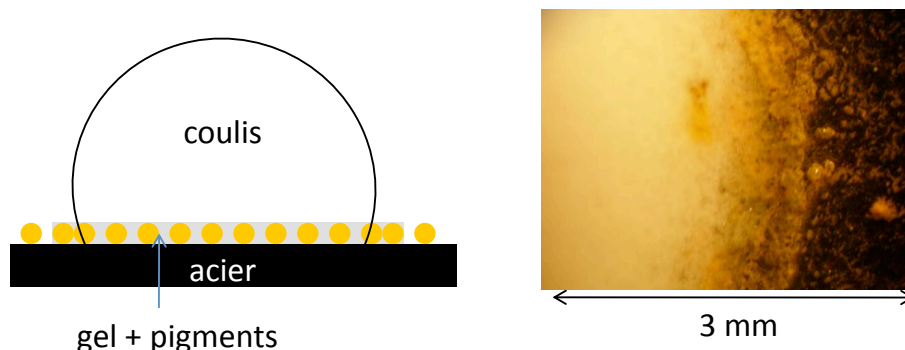


Figure 3.11 – À gauche, représentation schématique d’une goutte de coulis sur une plaque d’acier enduite de solution B_{90} et de pigments orange. À droite, observation à la loupe binoculaire correspondante.

La gélification de l’interface est également responsable de la dégradation de la rugosité du mortier : l’eau capillaire utilisée pour la formation du gel n’est plus disponible pour l’hydratation des grains de clinker.

3.1.3.5 Autres cas

Dans tous les autres cas (A_{10} , B_1 à B_{50} , C_{10} et D_{10}), la goutte de coulis est posée sur les pigments sans que le mélange se fasse. L’eau contenue dans le coulis s’étale progressivement autour de la goutte initiale (figure 3.12).

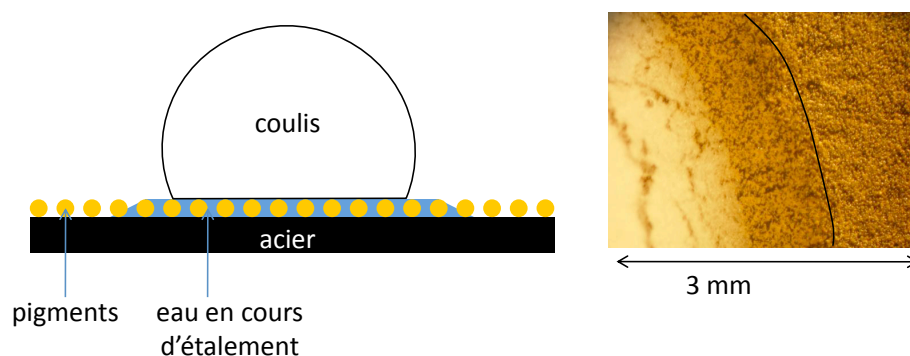


Figure 3.12 – À gauche, représentation schématique d'une goutte de coulis sur une plaque d'acier enduite de solution C_{10} et de pigments orange. À droite, observation à la loupe binoculaire correspondante.

3.1.4 En résumé

L'étude du comportement physico-chimique du mortier / agent décoffrant met en évidence des différences très nettes de comportement selon la solution considérée. Lorsque l'on assimile le mortier à de l'eau, plusieurs mécanismes émergent : déphasage complet dans le cas de l'huile, formation d'un gel pour B_{90} et B_{100} , transfert instantané d'une partie des pigments du coffrage vers l'eau (A_{10} , B_1 , B_{50} et E_{10}) ou bien mélange progressif au niveau du front d'étalement de la goutte d'eau (B_5 , B_{10} , B_{25} , C_{10} et D_{10}). Dans tous les cas sauf l'huile, le mélange de l'eau capillaire et des pigments en solution dans l'agent décoffrant est plutôt favorable.

Lorsque l'eau est remplacée par une pâte de ciment, la présence des grains de clinker n'a dans certains cas pas d'impact sur le comportement du système : les mécanismes observés sur l'huile, B_{90} , B_{100} et E_{10} sont observés à nouveau. En revanche, dans d'autres cas, le comportement à l'interface change : le passage des pigments en solution observé dans le cas d'une goutte d'eau ne se produit plus dans le cas d'une goutte de pâte de ciment, ce qui tend à prouver que les mécanismes physico-chimiques seuls ne suffisent pas à expliquer la pénétration des pigments plusieurs micromètres sous la surface.

L'ensemble de ces résultats est récapitulé dans le tableau 3.2 :

	Goutte d'eau	Goutte de coulis		Goutte d'eau	Goutte de coulis
Eau	Pas de mélange	Mélange à la périphérie	B_1	Mélange instantané	Pas de mélange
Huile	Démouillage	Démouillage	B_5	Mélange progressif	Pas de mélange
A_{10}	Mélange instantané	Pas de mélange	B_{25}	Mélange progressif	Pas de mélange
B_{10}	Mélange progressif	Pas de mélange	B_{50}	Mélange instantané	Pas de mélange
C_{10}	Mélange progressif	Pas de mélange	B_{90}	Gélification	Gélification
D_{10}	Mélange progressif	Pas de mélange	B_{100}	Gélification	Gélification
E_{10}	Mélange instantané	Mélange instantané			

Tab. 3.2 – Comportement des pigments dans le film d'agent décoffrant au contact d'une goutte d'eau ou d'une goutte de coulis de ciment

3.2 Comportement mécanique

Dans cette section, on propose d'étudier l'influence des deux paramètres mécaniques qui interviennent dans le processus de coulage : pression hydrostatique du mortier sur le coffrage et cisaillement exercé par le mortier en écoulement. Deux dispositifs sont réalisés : le premier permet de supprimer à la fois la pression et le cisaillement, le second de supprimer le cisaillement tout en conservant une pression de valeur variable.

3.2.1 Coulage à pression et cisaillement nuls

3.2.1.1 Mode opératoire

Afin de recréer le coulage des plaques de mortier au contact d'un coffrage en acier en supprimant à la fois la pression et le cisaillement exercés par le mortier, le montage suivant a été réalisé : le mortier est coulé à ras bords dans un moule horizontal en PVC similaire à ceux utilisés pour les coulages à l'horizontale (figure 3.13). L'agent décoffrant est appliqué sur une plaque d'acier, puis celle-ci, plus grande que le moule en PVC, est posée sur la surface du mortier, en appui sur le rebord du moule (figure 3.14). De cette façon, il n'y a pas de mouvement relatif du mortier par rapport au coffrage, et il n'y a pas non plus de pression de l'un sur l'autre : le mortier et le coffrage sont en simple contact.

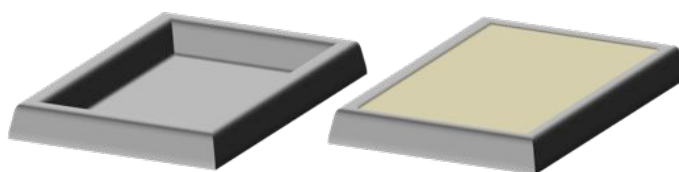


Figure 3.13 – Représentation schématique d'un moule PVC horizontal : à gauche, vide et à droite, rempli à ras-bord de mortier

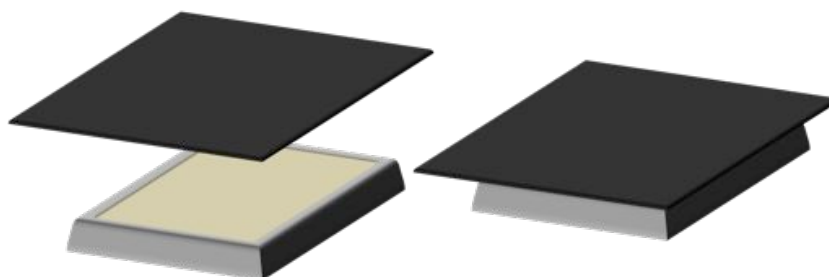


Figure 3.14 – Représentation schématique de la mise en contact de la plaque d'acier enduite d'agent décoffrant et de la surface du mortier

3.2.1.2 Résultats

La figure 3.15 présente le diagramme de durabilité, tel que défini dans la partie III en 6.3.1, pour trois plaques de mortiers coffrées à l'aide du dispositif à pression et cisaillement nuls, ainsi que pour les plaques coffrées dans le dispositif vertical classique. Les solutions contiennent 10% de pigments et sont appliquées au racleur sur la plaque d'acier. Les écarts de couleur moyens sont mesurés à partir de dix relevés colorimétriques, comme dans la partie III (cf. 6.1.1).

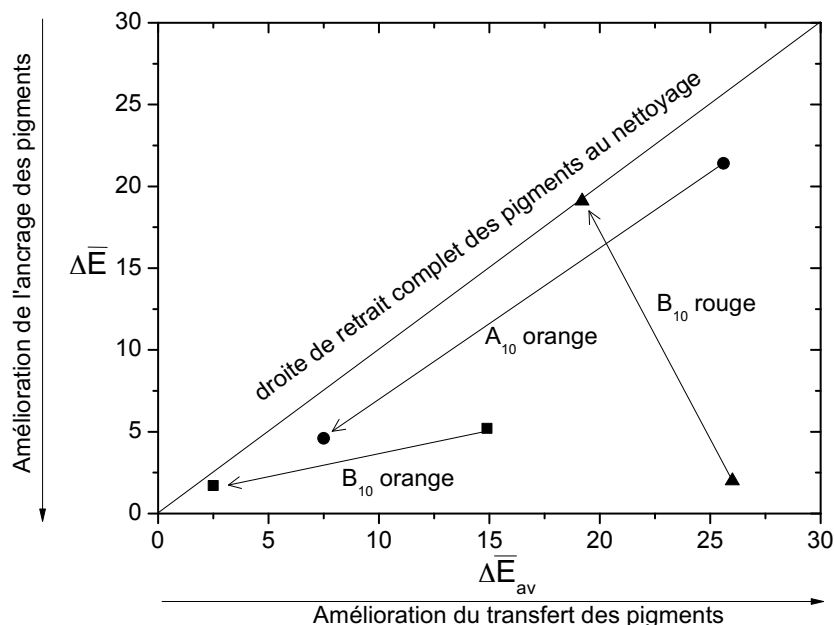


Figure 3.15 – Diagramme de durabilité de plaques de mortiers coffrées avec les solutions A_{10} orange, B_{10} orange et B_{10} rouge en mode vertical classique (départ des flèches) ainsi qu'en mode pression et cisaillement nuls (arrivée des flèches)

Les flèches sur le diagramme indiquent le déplacement des coordonnées lorsqu'on passe du montage classique au montage à pression et cisaillement nuls. Dans le cas de la solution B_{10} rouge, une partie des pigments est transférée, même à pression et cisaillement nuls. En revanche, la durabilité de l'ancrage des pigments chute fortement par rapport au coulage classique, la totalité des pigments sont retirés au lessivage.

Dans le cas de la solution B_{10} orange, à la fois le transfert et la durabilité sont dégradés par le dispositif à pression et cisaillement nuls.

Finalement, pour la solution A_{10} , on observe une dégradation du transfert des pigments. La durabilité de la couleur, déjà mauvaise pour le coulage classique, le reste pour ce nouveau dispositif.

Dans tous les cas, les analyses RBS révèlent que les pigments sont localisés à l'extrême surface du mortier.

Ces résultats confirment ce que les observations des gouttes de coulis annonçaient : le simple contact du mortier et du coffrage ne suffit pas à faire pénétrer les pigments dans le volume. En particulier, l'hypothèse d'une diffusion des pigments sur plusieurs dizaines de micromètres dans le réseau capillaire n'est pas satisfaisante.

3.2.2 Coulage à cisaillement nul et pression variable

3.2.2.1 Mode opératoire

Afin de coffrer le mortier avec un cisaillement nul mais une certaine pression, le montage précédent a été repris, en utilisant cette fois un moule PVC dont les dimensions intérieures

sont rigoureusement égales à celles des plaques d'acier. Une fois les moules PVC remplis de mortier, les plaques d'acier sont insérées dans les moules et maintenues en place avec des poids (figure 3.16). Il est indispensable que les plaques d'acier s'ajustent impeccablement dans les moules PVC. En effet, le mortier étant quasiment incompressible, le fait de lui appliquer une pression provoque un débordement latéral et donc, localement, induit un cisaillement par rapport au coffrage.

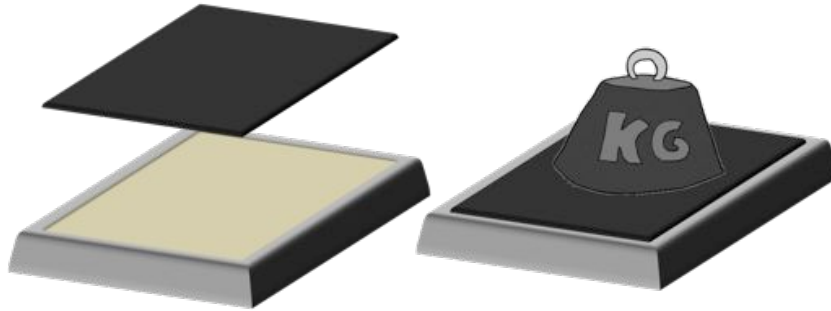


Figure 3.16 – Représentation schématique du coulage à vitesse nulle et pression non nulle

Les pressions appliquées sur les plaques d'acier ont été choisies afin d'être représentatives de la pression de fond de coffrage dans le cas d'un montage vertical, que l'on assimile à la pression hydrostatique de la colonne de béton (cf. I.4.2.1.1). Au fond d'une colonne de hauteur h de fluide de masse volumique ρ , si la pression atmosphérique vaut P_0 on a une pression hydrostatique :

$$P = P_0 + \rho gh$$

Dans le cas des coffrages verticaux utilisés dans la partie III (cf. III.1.4), on a $h = 20 \text{ cm}$ et $\rho = 2000 \text{ kg/m}^3$. On peut donc estimer qu'en fond de coffrage, la pression appliquée par le mortier sur les parois vaut $P_0 + 4000 \text{ N/m}^2$. Dans la configuration horizontale, cette pression doit être appliquée à travers les plaques d'acier, dont la surface vaut 300 cm^2 . Il faut donc appliquer une force de 120 N , soit une masse de 12 kg . Suite à ce calcul, les plaques d'acier et les poids ont été choisis de telle sorte que le total de la masse appliquée sur le béton vaille 3 kg , 10 kg ou 16 kg .

3.2.2.2 Résultats

La figure 3.17 présente le diagramme de durabilité pour des plaques de mortiers coffrées avec la solution B_{10} et le pigment orange à différentes pressions, ainsi que pour la plaque coffrée dans le dispositif classique.

Quelque soit la valeur de la pression appliquée, le transfert des pigments est du même ordre que pour le coulage classique. En revanche, la durabilité de l'ancrage est dégradée, là encore indépendamment de la valeur de la pression appliquée.

Les résultats RBS montrent par ailleurs qu'une partie des pigments pénètrent sur quelques micromètres dans le mortier, contre 20 micromètres pour le montage classique.

Il semblerait donc que les transferts spontanés du pigment de l'agent décoffrant vers l'eau capillaire, observés dans le cas d'une goutte, soient favorisés par la pression hydrostatique appliquée par le mortier, sans doute car cette dernière induit localement des micro-mouvements

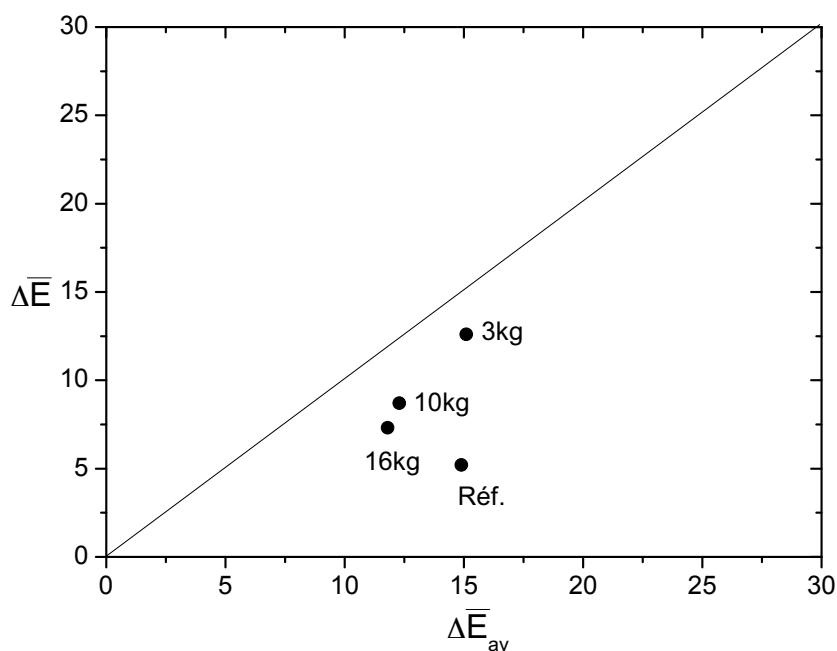


Figure 3.17 – *Diagramme de durabilité de plaques de mortiers coffrées avec la solution B₁₀ orange en mode pression variable et cisaillement nul*

des grains qui facilitent le mélange, comme le fait la pression du pinceau sur l'enduit dans le cas de la fresque.

Cependant, le mélange dans ces conditions ne se fait pas sur une profondeur aussi importante que dans le montage classique, ce qui prouve que le cisaillement joue un rôle prépondérant dans les mécanismes de transfert des pigments.

3.3 Observation du coulage vertical à travers une paroi transparente

3.3.1 Montage

Afin de pouvoir observer l'interface mortier - agent décoffrant - coffrage au moment du coulage, un montage particulier a dû être réalisé, constitué d'un socle et de deux montants en PCV capable d'accueillir une paroi en verre (figure 3.18). La plaque de verre, non traitée, a été enduite d'agent décoffrant de manière similaire aux plaques d'acier, et le coulage du mortier dans le dispositif a été filmé à l'aide d'un appareil photo numérique LUMIX FZ45.

Afin de pouvoir analyser de façon pertinente les images obtenues, il est nécessaire d'évaluer les interactions entre les agents décoffrants et le verre utilisé. Les angles de contact entre les agents décoffrants testés et les plaques de verre ont été mesurés selon la même procédure que pour les autres coffrages.

Contrairement à l'acier, le verre est très hydrophile. En revanche, pour les autres agents décoffrants, l'angle de contact est du même ordre de grandeur que celui mesuré sur l'acier, avec les mêmes tendances en présence de pigments que précédemment (cf. tableau 2.1 en 2.1 de cette partie).



Figure 3.18 – Montage avec paroi transparente permettant d’observer l’interface pendant le coulage

Agent décoffrant	Sans pigment	Pigment rouge	Pigment orange
Eau	étalement	17	18
H	17	11	11
A_{10}	étalement	11	17
B_{10}	25	22	18

Tab. 3.3 – Angle de contact θ (°) entre les coffrages en verre et quelques solutions de décoffrage. La quantité de pigment est de 10 g pour 100 g de liquide.

3.3.2 Résultats

L’observation du coulage à travers la paroi transparente permet de définir plusieurs zones à la surface du coffrage, représentées sur la figure 3.19.

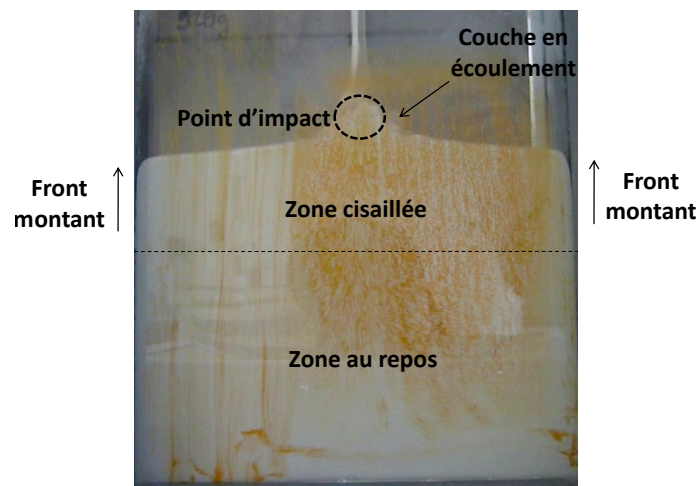


Figure 3.19 – Définition de différentes zones d’observation sur le coffrage vertical pendant le coulage

Chacune de ces zones est définie plus précisément et observée en détails dans les sections suivantes.

3.3.2.1 Le point d'impact

Lorsque le mortier s'écoule depuis le haut du coffrage, il forme un "tas" qui, sous l'action de son propre poids, s'étale progressivement par-dessus la surface existante (figure 3.20).

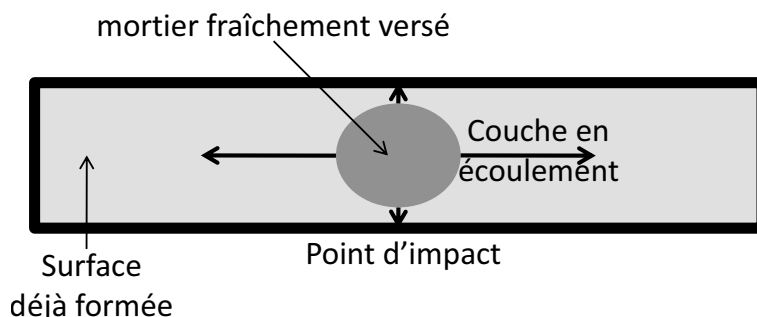


Figure 3.20 – Représentation schématique d'un coffrage vertical vu de dessus pendant le coulage du mortier

Lorsque le mortier frais vient heurter les faces latérales du coffrage, il est encore en écoulement dans la direction de la longueur. Ce que l'on appelle "point d'impact" est l'endroit où le mortier rencontre les faces latérales, et "couche en écoulement" le mortier encore en cours d'étalement dans le sens de la longueur.

Lorsque le mortier vient heurter le point d'impact, plusieurs phénomènes peuvent se produire. Le mortier peut venir épouser le film d'agent décoffrant sans le dégrader, mais il peut également ouvrir dans le film une brèche plus ou moins importante. Dans le cas le plus extrême, le mortier traverse complètement le film d'agent décoffrant et atteint la paroi du coffrage (figure 3.21).

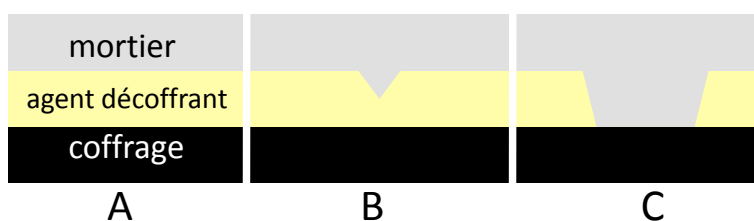


Figure 3.21 – Représentation schématique du point d'impact vu de dessus. A : le mortier ne dégrade pas le film d'agent décoffrant. B : le mortier ouvre une brèche partielle dans l'agent décoffrant. C : le mortier ouvre une brèche totale dans l'agent décoffrant

Les caractéristiques du point d'impact dépendent de plusieurs facteurs : la vitesse d'écoulement du mortier, mais aussi la viscosité de l'agent décoffrant, son affinité avec le coffrage sous-jacent et ses propriétés mécaniques. Par exemple, le coulage dans les moules transparents montre un comportement différent des solutions A_{10} et B_{10} . Comme illustré figure 3.22, les motifs de la solution A_{10} , en l'occurrence des rayures, ne sont pas du tout affectés par le mortier (3.22a), alors que le film de solution B_{10} est détruit (3.22b).

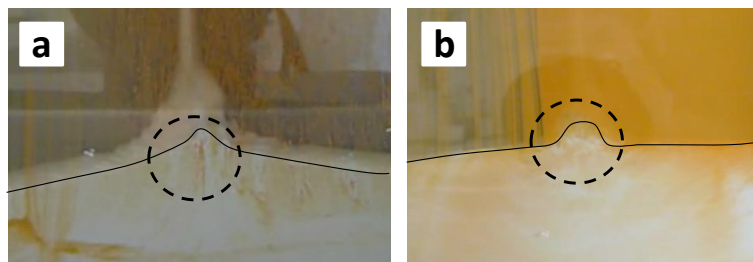


Figure 3.22 – Observation à travers un coffrage en verre du point d'impact, à gauche enduit de solution A_{10} orange et à droite de solution B_{10} orange

Après avoir heurté le coffrage, le mortier va s'étaler le long de la paroi sous l'effet de son propre poids.

Si le point d'impact n'a pas dégradé le film d'agent décoffrant, le mortier va simplement glisser le long de celui-ci. En revanche, si l'impact du mortier a ouvert une brèche partielle ou totale, le mortier, en continuant sa progression le long de la paroi, va démouiller partiellement ou totalement le film d'agent décoffrant (figure 3.23).

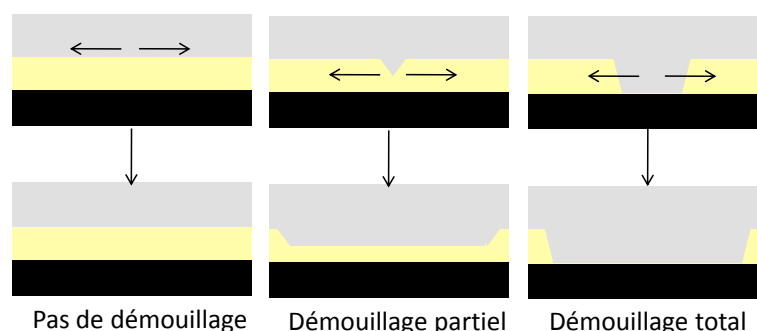


Figure 3.23 – Représentation schématique du point d'impact vu de dessus. À gauche : pas de brèche (équivalent de la figure 3.22a). Au centre : brèche partielle. À droite : brèche totale (équivalent de la figure 3.22b)

Deux phénomènes peuvent se produire au niveau du front de mortier : soit les deux phases se mélangent instantanément, soit alors l'agent décoffrant et ses pigments sont chassés vers la périphérie par le mortier en progression (figure 3.24).

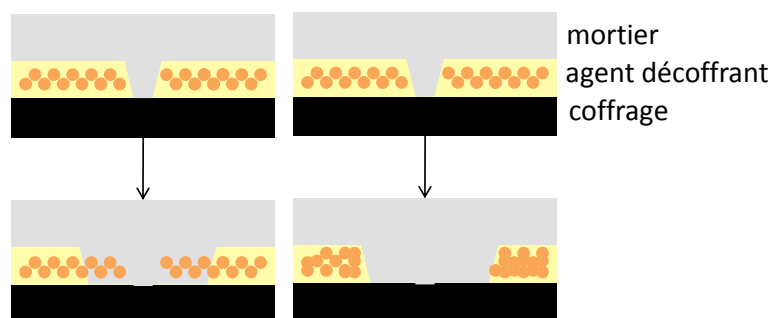


Figure 3.24 – Représentation schématique du point d'impact vu de dessus. À gauche, le mortier en progression et l'agent décoffrant se mélangent au niveau de l'interface. À droite, le mélange ne se produit pas

La capacité des deux phases à se mélanger dépend de leur affinité chimique (miscible ou non), thermodynamique (paramètres de solubilité), mais aussi de la granulométrie des pigments qui doivent pouvoir pénétrer dans l'eau capillaire du mortier. En pratique, les deux phénomènes se produisent souvent simultanément, une partie des pigments passant dans le mortier et l'autre étant chassée vers les bords.

Dans le cas d'un coulis, le mélange à l'interface se fait comme pour un mortier mais avec une cinétique plus lente : sans doute à cause de l'absence d'adjuvants qui déflocculent les grains de ciment, la pénétration des pigments dans la pâte semble plus difficile, et on observe d'abord une phase de retrait du film vers la périphérie suivie d'une phase de mélange (figure 3.25).

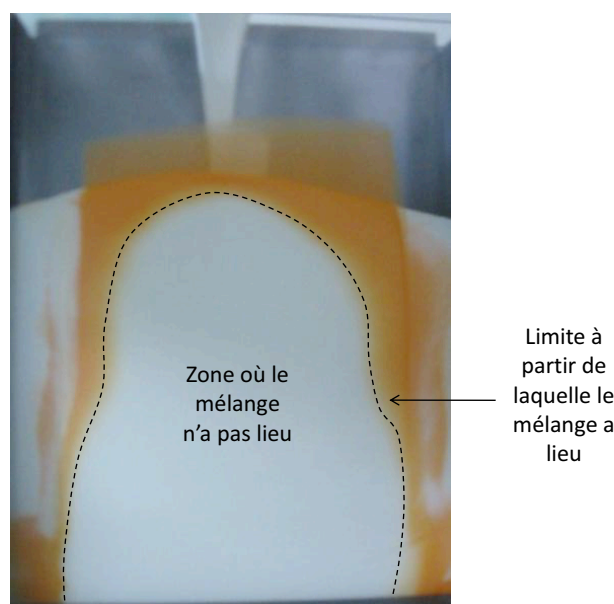


Figure 3.25 – Conséquences du coulage d'un coulis de ciment sur un film de solution B_{10} observées à travers une paroi en verre

Cette étape de démouillage autour du point d'impact est importante, car c'est elle qui dicte la localisation des pigments sous la surface. Selon l'épaisseur de film démouillée et les mouvements de grains dans les premières couches du mortier en écoulement, les pigments vont se retrouver plus ou moins profondément dans le volume. Par exemple, dans le cas de la solution C_{10} , où un démouillage total du film est observé, les pigments sont situés plusieurs dizaines de micromètres sous la surface. Cela explique également pourquoi l'épaisseur de film décoffrant a une influence sur la profondeur de pénétration des pigments.

L'autre propriété dictée par l'étape de démouillage est la topographie finale des plaques : si le mortier n'est pas capable de démouiller l'agent décoffrant, alors il en épouse la forme qui se retrouve imprimée à la surface des plaques durcies. C'est le cas par exemple dans le cas de la solution B_{50} , trop visqueuse pour être démouillée.

3.3.2.2 La zone cisailée

L'étalement du mortier sous l'effet de son propre poids, ainsi que le choc dû au versement de couches de mortier supplémentaires, induisent la présence d'une contrainte de cisaillement dans une zone d'une certaine profondeur (figure 3.26), dans notre cas de quelques centimètres de hauteur.

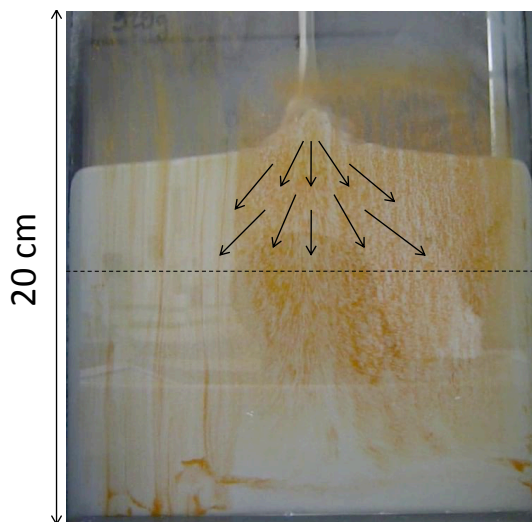


Figure 3.26 – Représentation schématique du cisaillement exercé par le mortier sur l'agent décoffrant

Si l'agent décoffrant et le mortier ne se sont pas mélangés, cette contrainte provoque le glissement de l'un sur l'autre. Selon la contrainte, la viscosité des couches et le taux de frottement, le mortier va plus ou moins déformer le film d'agent décoffrant et les pigments qu'il contient (figure 3.27).

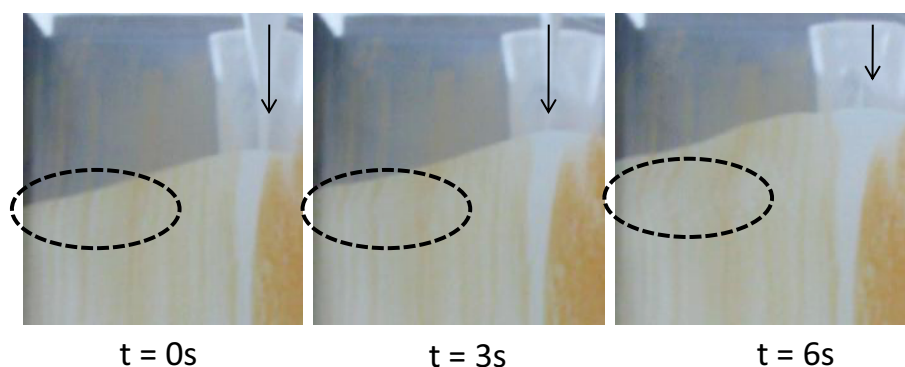


Figure 3.27 – Exemple de déformation observée dans la zone cisailée

Dans le cas d'un coulis, plus visqueux, la déformation observée est beaucoup plus importante que dans le cas d'un mortier.

3.3.2.3 Le front montant

Le comportement du front montant est directement dicté par celui du point d'impact. Si au niveau de ce dernier les deux couches ne se sont pas mélangées, alors au niveau du

front montant le mortier glisse sur le film d'agent décoffrant. Si les deux couches se sont mélangées, alors elles le sont toujours au niveau du front. L'éventuel excès de pigments et d'agent décoffrant chassé par le mortier en progression s'accumule à cet endroit-là, pour se retrouver à la fin du coulage en haut de la plaque (figure 3.28).



Figure 3.28 – *Exemple d'accumulation de pigments en haut de la colonne de mortier à la fin du coulage*

La présence d'un défaut dans le film d'agent décoffrant ou sur le coffrage peut induire un changement de comportement du front montant. Un obstacle peut stopper localement le démouillage de l'agent décoffrant par le mortier, et inversement une zone de faible affinité coffrage - agent décoffrant peut localement le déclencher.

3.3.2.4 La couche en écoulement

Dans le cas d'un BUHP, la couche en écoulement (cf. 3.3.2.1) se mélange en principe sans problème aux couches précédentes. Cependant, si un excès d'agent décoffrant est accumulé au niveau du front montant, le mélange des couches ne se fait pas correctement (figure 3.29), en particulier si la solution accumulée à l'interface a tendance à provoquer une gélification superficielle de la surface.



Figure 3.29 – *Exemple de défaut d'homogénéisation des couches de mortier dû à l'accumulation de pigments au niveau du front montant*

Ceci explique les crevasses observées sur les plaques de mortier coffrées avec les solutions B_{90} et B_{100} mentionnées en III.5.4.1.

3.3.2.5 La zone au repos

En dessous de la zone cisailée, la colonne de mortier est au repos. L'interface mortier / coffrage est similaire à celle obtenue dans le montage à cisaillement nul et pression non nulle : ce sont les mécanismes physico-chimiques, accentués par la pression, qui prennent le pas sur les effets mécaniques.

Si le mélange des deux phases s'est fait correctement au moment du coulage, il ne se passe rien de particulier au niveau de la zone au repos. En revanche, si le mélange s'est fait partiellement ou pas du tout, divers mécanismes déjà présentés précédemment s'établissent :

- L'huile se démouille, entraînant la formation du réseau de pigments orange (figure 3.30). Ce phénomène n'est pas observé avec les pigments rouges.

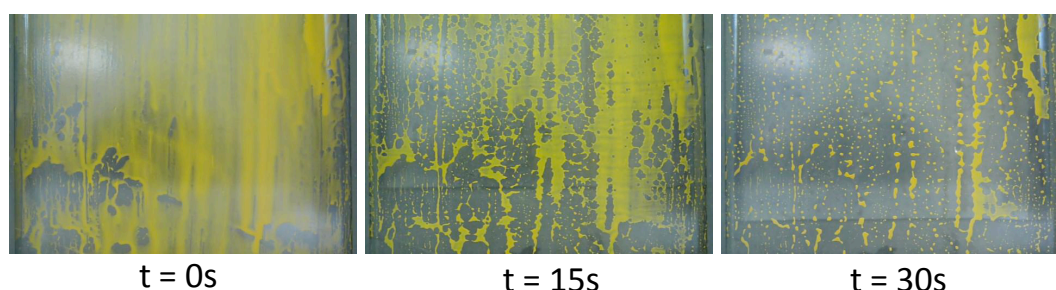


Figure 3.30 – Exemple de démouillage progressif d'un film d'huile après remplissage du moule transparent par de l'eau

- Une partie des pigments passe dans l'eau capillaire, et se retrouve dans les couches superficielles du mortier. Cette diffusion sur une faible épaisseur est favorisée dans le cas du pigment rouge, plus fin que le pigment orange.
- Le contact du mortier et de l'agent décoffrant provoque la formation d'un gel, qui emprisonne une partie de l'eau capillaire et va induire une forte rugosité de surface.

3.3.3 En résumé

Dans le cas d'un coulage vertical, le mécanisme prépondérant dans le transfert des pigments repose sur un triple phénomène : ouverture d'une brèche dans le film décoffrant, démouillage du film par le mortier en écoulement et mélange des deux phases au niveau de l'interface de démouillage. La profondeur de pénétration des pigments dépend de l'épaisseur de film démouillé par le front de mortier, et des mouvements de grains au sein du mortier qui contribuent à mélanger les deux phases.

Une fois le mortier au repos, ce sont les interactions physico-chimiques qui prennent le dessus, favorisées par la pression du mortier sur le coffrage : une partie de l'agent décoffrant peut passer en solution dans l'eau capillaire, et se mélanger superficiellement au mortier sous l'effet de mouvements à l'échelle microscopique.

4 Comportement de l'interface mortier - coffrage pendant le coulage horizontal

Le coulage en mode horizontal a pu être suivi à travers une paroi transparente à l'aide du montage présenté figure 4.1, constitué d'une plaque de verre et de quatre joints en caoutchouc maintenus en place par des serre-joints.

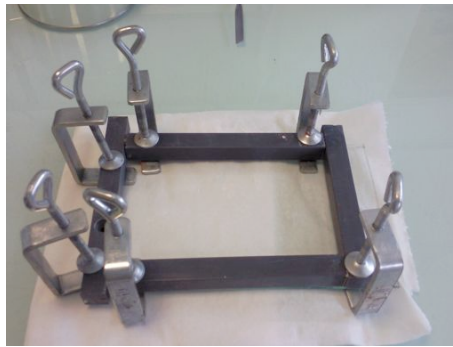


Figure 4.1 – Dispositif utilisé pour l'observation du coulage horizontal

Les observations révèlent que le transfert des pigments repose sur un principe très similaire à celui du coulage vertical. Lorsque le mortier est coulé à une extrémité du moule, il crée une brèche au sein du dépôt d'agent décoffrant. Ensuite, il s'écoule vers la périphérie du moule en chassant l'agent décoffrant et en créant une interface au niveau du front d'écoulement : c'est au niveau de cette interface que se fait le mélange (figure 4.2).

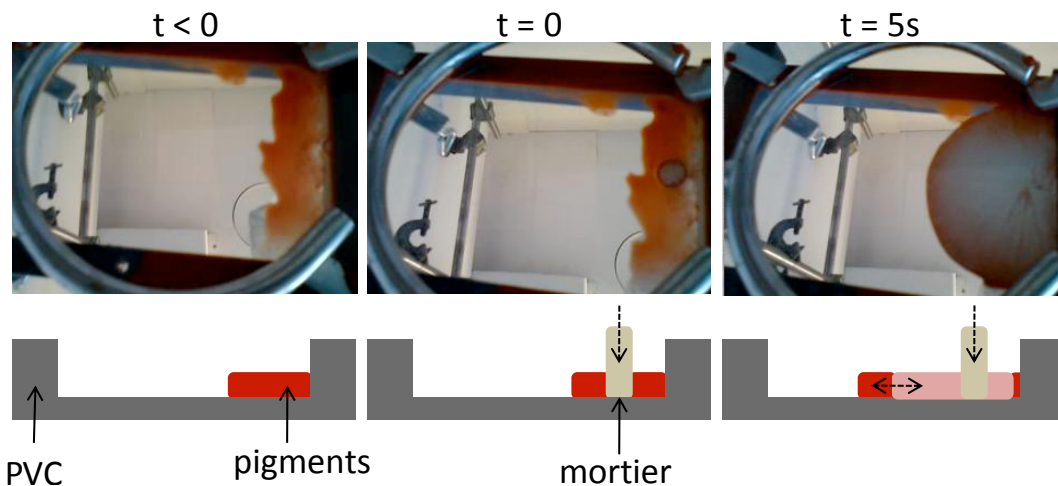


Figure 4.2 – En haut, exemple de coulage horizontal observé par en-dessous à travers une paroi transparente. En bas, vue latérale schématique du moule aux différents moments.

La différence avec le coulage vertical est que dans cette configuration, le démouillage et le mélange à l'interface se produisent pour tous les agents décoffrants testés à l'exception de l'huile. Cela signifie que le mortier en coulage horizontal, qui est versé d'une hauteur de 10 à 20 cm, a suffisamment d'énergie au point d'impact pour provoquer le mélange des deux phases, contrairement au cas du coulage vertical.

Comme dans le cas d'un coulis en configuration verticale, le mélange entre le mortier en écoulement et l'agent décoffrant ne se fait pas immédiatement : dans un certain diamètre autour du point d'impact, de l'ordre de quelques centimètres, le mortier commence d'abord par repousser l'agent décoffrant, avant de finalement commencer à se mélanger avec lui. Il existe peut-être une vitesse limite au-delà de laquelle le mélange n'a pas le temps de se faire. Ce phénomène explique les défauts d'homogénéité des pigments observés en III.5.1 (cf. figure 5.12 de la partie III).

Le mortier qui continue d'être versé vient s'étaler par-dessus la couche en cours de mélange avec l'agent décoffrant. Au bout d'un moment, les couches les plus récentes finissent par glisser plus vite sur les couches les plus anciennes que celles-ci sur le coffrage, et le front de mortier finit par dépasser le front de solution (figure 4.3) : ce phénomène explique pourquoi, sur certaines plaques, les pigments ne couvrent pas la totalité de la surface.

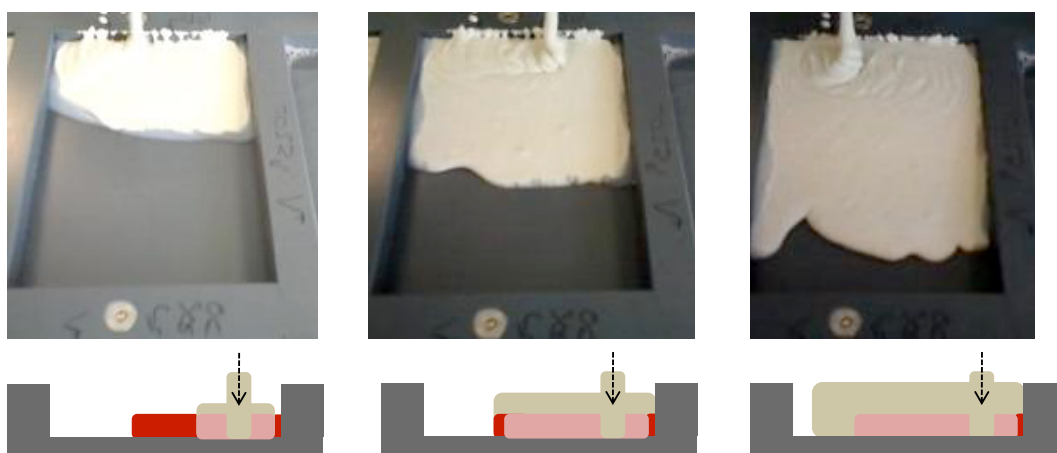


Figure 4.3 – Exemple de coulage horizontal vu de dessus (l'agent décoffrant ne contient pas de pigments). À gauche, le mortier n'a pas encore dépassé l'agent décoffrant. Au centre, mortier et agent décoffrant sont au même niveau. À droite, le mortier a dépassé l'agent décoffrant et s'est écoulé sur le moule.

5 Comportement de l'interface mortier - agent décoffrant - coffrage pendant la prise

Si l'étape de coulage détermine la localisation des pigments sous la surface des mortiers, l'étape de prise va quant à elle contrôler d'autres propriétés, telles que l'état de surface, le degré d'hydratation, la microstructure des hydrates, etc.

Les pigments ont été choisis pour leur inertie chimique vis-à-vis du mortier, ils n'interviennent donc pas dans les mécanismes de prise. Ce sont exclusivement les interactions entre les agents décoffrants et le clinker (cf. partie I) qui vont être déterminantes.

5.1 Influence de l'agent décoffrant sur l'hydratation

L'influence des agents décoffrants utilisés sur l'hydratation superficielle du béton a été évaluée par calorimétrie isotherme, qui consiste à mesurer la chaleur dégagée par l'hydratation d'une pâte de ciment au cours du temps. Pour les détails de la mise en œuvre des mesures, on se référera à l'annexe B.12.

La figure 5.1 présente la chaleur d'hydratation pour quatre pâtes de ciment, ayant chacune un E/C de 0,5. Dans la première, aucun additif n'a été ajouté. Dans les trois autres, une dose de tensioactif *A*, *B* ou *C* a été ajoutée, équivalente à 10% en masse de la quantité d'eau présente dans la pâte de ciment.

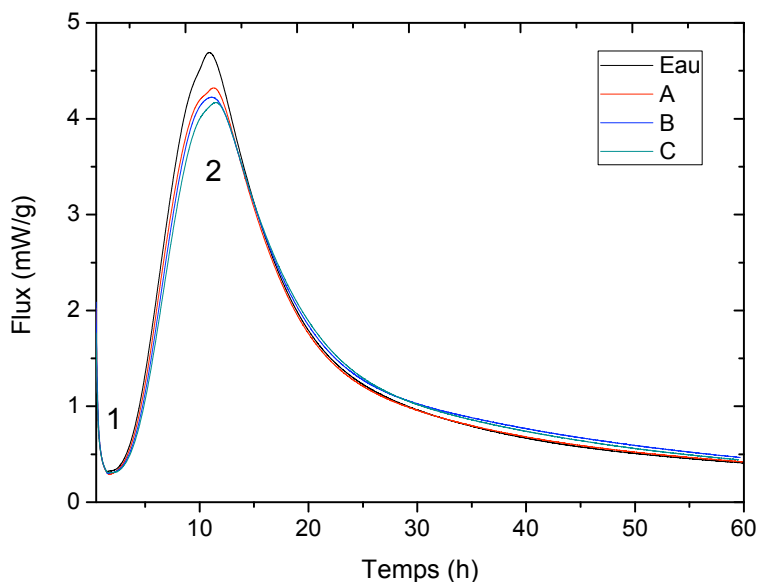


Figure 5.1 – Chaleur d'hydratation de 4 pâtes de ciment, avec ou sans tensioactif introduit dans la masse

Le premier pic de chaleur partiellement visible dans les tous premiers temps de l'hydratation (noté 1) correspond au mouillage du ciment par l'eau et par la dissolution des grains. Il est suivi d'une période de faible activité chimique, puis d'un pic important (noté 2) vers $t = 10,5$ heures correspondant à l'hydratation des C_3S .

Lorsqu'un additif a un effet sur la cinétique d'hydratation, cela se traduit par un décalage très net de ce pic vers des temps plus faibles (pour un accélérateur de prise) ou plus élevés (pour un retardateur de prise). En l'occurrence, l'ajout des tensioactifs non ioniques testés dans la pâte de ciment n'a aucun effet notable sur la cinétique d'hydratation.

Ce résultat est en bon accord avec les informations présentes dans la littérature, qui mettent en évidence l'absence totale d'absorption des tensioactifs non ioniques éthoxylés à la surface des grains de ciment en cours d'hydratation [Zha 01, Mer 05]. Étant donné que les mécanismes de retard d'hydratation reposent essentiellement sur des phénomènes d'absorption, qui inhibent la dissolution du ciment ou bien la germination-croissance des hydrates [Jol 98], il est logique que des produits organiques ayant peu ou pas d'interactions avec le ciment n'aient pas d'effet sur son hydratation.

Si la présence de tensioactif au niveau de la couche de surface n'a pas d'effet sur la cinétique d'hydratation, elle a une autre conséquence : l'augmentation de la porosité capillaire pour le volume ou de la rugosité en surface. Puisque les tensioactifs n'interagissent pas avec le ciment, le volume qu'ils occupent est perdu pour les hydrates. Selon le tensioactif utilisé et son organisation moléculaire, cela va se traduire par une faible augmentation générale de la porosité capillaire, observée sur tous les mortiers coffrés avec des tensioactifs, ou bien par la présence de macro-pores dispersés sur l'épaisseur de mélange entre le mortier et l'agent décoffrant. La présence quasi-systématique de pigments au sein de ces pores montre bien que leur formation résulte d'un encombrement par des molécules de tensioactifs.

5.2 Influence de l'agent décoffrant sur la cristallisation des hydrates

Comme présenté dans la section 5.5 de la partie III, les alcools gras éthoxylés induisent, dans le cas des moules PVC, la croissance de portlandite à la surface des mortiers. Bien que les propriétés de cette portlandite soient potentiellement porteuses en terme de fonctionnalisation des mortiers, ce résultat "secondaire" ne constitue pas le cœur du sujet de la thèse et ne sera donc pas abordé en détails. On se contente dans cette section d'ouvrir quelques pistes de réflexion quant aux mécanismes de germination/croissance des plaques de portlandite.

On l'a vu dans la partie III, la présence des tensioactifs à l'interface mortier / coffrage agit aussi bien sur la germination de la portlandite (apparition massive d'amas de cristaux) que sur sa croissance (cristaux beaucoup plus larges que dans un cas classique) et sa micro-structure (minces feuillets contre cristaux hexagonaux massifs).

5.2.1 Germination

Concernant les phénomènes de germination, on peut faire l'hypothèse suivante, qui nécessiterait davantage d'investigations pour être validée. La théorie de la germination homogène stipule qu'il existe un diamètre limite pour qu'un germe formé en solution soit stable. Ce

diamètre limite d_c peut s'exprimer par [Mul 61] :

$$d_c = \frac{2\sigma M}{\rho R T \ln S}$$

où σ (J/m^2) est l'énergie interfaciale entre la solution et le germe, M (kg/mol) est la masse moléculaire du germe, ρ (kg/m^3) sa masse volumique, R ($J/mol.K$) la constante des gaz parfaits, T (K) la température et S la sursaturation.

Si les tensioactifs diminuent l'énergie interfaciale entre la solution et les germes, ces derniers sont stabilisés et peuvent former un plus grand nombre de cristaux. Des recherches sur la solubilité du ciment en présence de tensioactifs, en particulier par suivi conductimétrique d'une solution de ciment, peuvent être envisagés pour valider cette hypothèse.

5.2.2 Croissance

La présence de produits organiques peut avoir une multitude de conséquences sur la croissance et la microstructure finale d'un cristal, avec parfois le développement de formes très complexes [Son 11].

Dans le cas de la portlandite, la présence de tensioactifs a plusieurs conséquences sur la croissance des cristaux : développement en fines couches successives, modification de l'orientation et de l'écartement des feuilletts qui les constituent, augmentation de la taille des cristaux dans une dimension (cf. III.5.5.2 et annexe E).

La structure lamellaire des cristaux n'est pas inhabituelle : elle a déjà été observée sur de la portlandite précipitant à l'interface entre la pâte de ciment et les granulats [Har 03] ou dans des mortiers additionnés de polymères solubles dans l'eau [Kna 09]. Elle peut-être imputée à une inhibition de la croissance dans une direction donnée, que ce soit par absorption sur les sites réactifs ou par limitation de l'accès à l'eau saturée. Par exemple, dans le cas des alcools gras éthoxylés, on peut imaginer que leur organisation lamellaire dicte celle des cristaux. L'orientation des cristaux quant à elle est en partie imposée par la présence du coffrage, qui contraint la croissance dans une direction. À l'air libre, les cristaux se développent selon la même structure mais avec davantage de liberté dans la direction verticale (figure 5.2, à comparer à la figure 5.3).

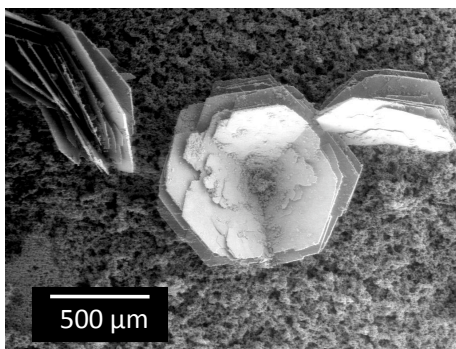


Figure 5.2 – Surface d'un mélange 20g eau + 5g ciment + 2g tensioactif C après 24h de repos observée au MEB en électrons secondaires

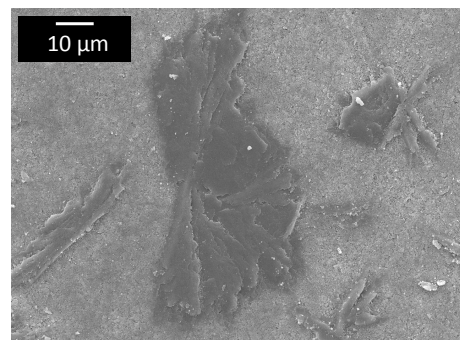


Figure 5.3 – Surface d'un mortier coffré horizontalement (moule PVC) avec la solution C_{20} observée au MEB en électrons secondaires

L'orientation dépend également probablement de la structure de la solution de tensioactif. On a montré que plus le HLB et / ou la proportion de tensioactif dans l'eau est importante et plus les cristaux ont tendance à s'orienter perpendiculairement à la surface, avec une structure très évasée (cf. figure 5.59 de la partie III). Il existe donc certainement un lien entre le diagramme de phase des tensioactifs en solution et l'orientation des cristaux.

5.2.3 Cas du tensioactif A

Le tensioactif A se comporte un peu différemment des tensioactifs B à F, avec une couche plus continue de portlandite en surface, mais également des bulles remplies de cristaux massifs en profondeur. Les mécanismes à l'origine de ces deux phénomènes n'ont pas été étudiés en détails, mais la présence des bulles peut s'expliquer par la formation au sein du mélange ciment - eau - tensioactif de structures sphériques, probablement des gouttes d'eau et de ciment stabilisées par le tensioactif à la périphérie (figure 5.4, à comparer avec la figure 5.5).

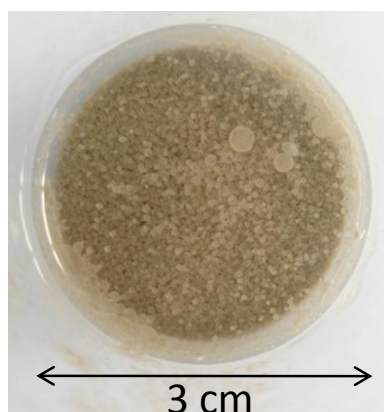


Figure 5.4 – Formations d'une structure sphérique au sein d'un mélange 20g d'eau + 5g de ciment + 2g de tensioactif A

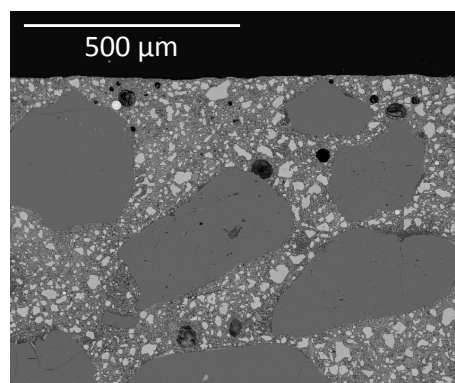


Figure 5.5 – Section polie d'un mortier coffré horizontalement avec la solution A₁₀ observée au MEB en électrons rétrodiffusés

Ce genre de structure induit une sursaturation rapide de l'eau contenue dans les gouttes par rapport à la portlandite, et donc une précipitation massive de cette dernière. Des observations similaires sont mentionnées dans la littérature à propos de bulles artificiellement induites par des entraîneurs d'air [Ata 08].

5.3 En résumé

Les mécanismes à l'œuvre pendant la prise ont une influence sur deux propriétés : la porosité et la rugosité des premières couches du mortier, et la microstructure de la portlandite. Les pigments n'interviennent pas dans ce processus, seul l'agent décoffrant est responsable des éventuelles modifications.

6 Modes d'adhésion des pigments

La comparaison entre les propriétés de surface des mortiers et les diagrammes de durabilité permet d'identifier, parmi les modes classiques d'adhésion d'une interface (établissement de liaison, ancrage mécanique, diffusion [Dar 03]), ceux qui sont responsables de la tenue des pigments.

6.1 Dépôt d'une couche de pigment en surface

Les travaux préliminaires sur la coloration des mortiers l'avaient déjà montré : lorsque les pigments sont simplement déposés en surface des mortiers, le moindre contact les en retire.

Cela provient du fait que les pigments ne sont pas capables d'établir directement des liaisons avec le mortier sous-jacent. La formation d'une interface adhésive entre la couche de pigments et le mortier passe nécessairement par l'utilisation d'un liant, capable à la fois de disperser les pigments et d'établir les liaisons durables avec le substrat.

L'huile remplit partiellement ce rôle : elle crée à la surface du mortier une "couche picturale" capable de résister au ruissellement de l'eau et de certains solvants. Des parements colorés réalisés avec de l'huile en 2006 et stockés en plein air n'ont pas perdu leur couche de pigment. En revanche, l'interface huile / mortier ne résiste pas à une sollicitation mécanique.

Pour que les pigments posés aient une adhésion correcte, il faudrait que l'agent décoffrant utilisé durcisse et établisse des liaisons chimiques avec le mortier lorsque celui-ci est assez pris, tout en continuant à garantir le décoffrage. Cette voie de recherche reste à explorer.

6.2 Ancrage dans la rugosité

Si les pigments sont simplement déposés en surface mais que celle-ci présente une rugosité importante, les pigments vont résister aux sollicitations mécaniques par un simple effet de "filtre" : tous les creux de dimensions inférieures à l'objet en contact avec la paroi, et à la rugosité de l'objet, vont être inaccessibles.

Ce mode d'adhésion peut-être considéré comme satisfaisant à court terme, mais il implique quelques inconvénients. L'aspect de surface rugueux n'est pas forcément celui désiré, que ce soit en terme d'esthétique ou en terme de durabilité. Par ailleurs, le rendu de la couleur n'est pas forcément celui désiré : les amas de pigments accumulés dans les creux sont visibles et le mortier n'apparaît pas coloré de façon homogène.

6.3 Formation d'une interphase

Le troisième mode d'adhésion des pigments, qui est aussi le plus satisfaisant, est la formation d'une interphase, les pigments étant dispersés dans une certaine épaisseur de mortier. Comme dans le cas de la fresque, la dégradation de la couche picturale n'est alors possible qu'en détruisant le mortier lui-même.

Ce mode d'adhésion, en plus d'être durable, est également compatible avec n'importe quel état de surface (rugueux, lisse, couvert de portlandite, poreux), pour peu que l'agent décoffrant utilisé soit capable d'induire la propriété souhaitée.

La formation d'une interphase est directement liée aux mécanismes proposés dans les sections précédentes : ouverture d'une brèche au point d'impact, démouillage progressif de l'agent décoffrant et mélange au niveau du front de mortier en écoulement.

6.4 Rôle de la portlandite

On a montré dans la section 5.5 de la partie III qu'en cas de formation de portlandite à la surface des mortiers, les pigments sont en général localisés aux alentours directs des cristaux formés. En théorie, cela pourrait avoir des conséquences positive sur l'ancrage des pigments : la formation d'une couche de portlandite par-dessus les pigments posés en surface pourrait permettre de les fixer durablement en les protégeant des sollicitations extérieures.

En pratique, deux cas de figures se présentent : soit les pigments sont déjà dispersés dans les premiers micromètres ou dizaines de micromètres du mortier au moment où la couche de portlandite se forme, auquel cas cette dernière n'apporte rien de plus, soit le mortier et l'agent décoffrant ne sont pas mélangés et la couche de portlandite croît à l'interface entre les deux, les pigments étant situés au-dessus. C'est le cas par exemple des mortiers coffrés avec le tensioactif A_{10} , où la couche de portlandite a clairement précipité entre les pigments et le mortier. Dans les deux cas, schématisés figure 6.1, la croissance de portlandite n'a par conséquent aucune influence sur la durabilité de l'ancrage des pigments.

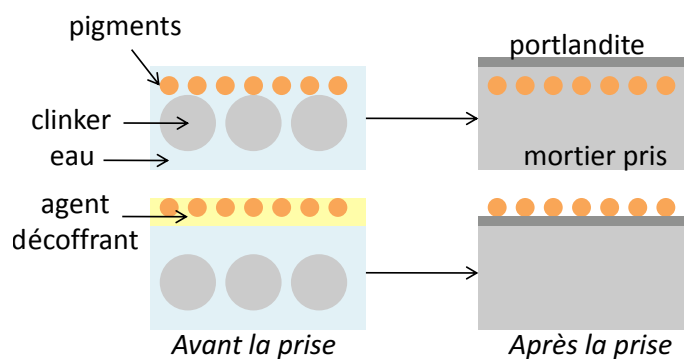


Figure 6.1 – Représentation schématique de la croissance de portlandite en surface du mortier.
En haut : lorsque l'agent décoffrant et le mortier se sont mélangés. En bas : lorsqu'ils forment deux couches distinctes.

Dans le cas où la portlandite croît perpendiculairement au coffrage, les pigments se retrouvent en général emprisonnés entre les feuillets constituant les cristaux, ce qui revient à une adhésion par ancrage dans la rugosité.

Il faut noter que la présence de portlandite en surface n'affecte pas le pouvoir colorant des pigments : comme dans le cas de la fresque, les cristaux de $Ca(OH)_2$ ou, plus tard, de $CaCO_3$ sont suffisamment transparents pour que les pigments soient visibles.

6.5 Conséquences du vieillissement

Dans le cas de la fresque, la carbonatation progressive de l'enduit de chaux a pour conséquence de resserrer la porosité de l'enduit et de fermer un peu plus sa surface.

Afin d'évaluer l'impact du vieillissement des mortiers sur l'ancrage des pigments, certains échantillons ont été placés dans une chambre de condensation pendant une semaine, à 35°C et 95% d'humidité. Ces conditions permettent de simuler un vieillissement en extérieur avec exposition à la pluie. La figure 6.2 présente une section polie d'un échantillon coffré avec de l'huile observée au MEB après l'étape de vieillissement.

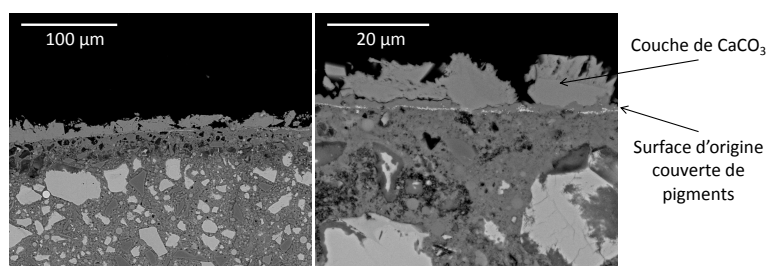


Figure 6.2 – Section polie de mortier coffré avec de l'huile et des pigments rouges ayant subi une carbonatation accélérée observée au MEB en électrons rétro-diffusés à deux grossissements différents

Sous l'effet de la condensation de l'eau sur le mortier, le calcium a migré vers la surface pour venir former une couche très dense de calcite par dessus la surface d'origine. Les pigments, autrefois à l'air libre, sont maintenant protégés par les cristaux de calcite, et résistent parfaitement aussi bien au ruissellement de l'eau qu'à des sollicitations mécaniques, alors même que l'échantillon a été réalisé avec de l'huile.

Ce résultat montre que comme dans le cas de la fresque, la formation d'une couche de carbonates de calcium joue en faveur de la durabilité de l'ancrage des pigments, avec, dans des cas extrêmes comme celui présenté ici, une amélioration radicale de la durabilité de l'échantillon.

Il faut noter que le vieillissement d'un béton dans ces conditions s'accompagne en général d'une dégradation des propriétés esthétiques, avec l'apparition de zones blanchâtres plus ou moins homogènes en surface qui donnent à la surface un aspect crayeux. Il n'est donc pas judicieux de compter sur le vieillissement naturel ou artificiel pour ancrer les pigments : l'utilisation d'un agent décoffrant adapté et la formation d'une interphase reste la solution la plus satisfaisante.

7 Synthèse des mécanismes et conclusion

Les résultats présentés dans la partie III ne peuvent pas être justifiés par une influence simple de chaque paramètre. Les mécanismes proposés dans cette partie montrent en effet que plusieurs propriétés peuvent avoir différents effets simultanément. Ce chapitre de synthèse propose de lister ces différentes propriétés en précisant, de manière qualitative, leur mode d'action sur le procédé.

7.1 Propriétés de l'agent décoffrant

7.1.1 Interactions avec le pigment

Pour un même pigment, les agents décoffrants établissent différents types d'interactions avec les particules. Dans tous les cas testés, ces interactions modifient l'état de surface du pigment : présence de $-OH$, couche d'huile ou de tensioactif absorbés en surface. **La conséquence de ces interactions est que le comportement du pigment, et en particulier sa localisation finale, est entièrement dicté par le comportement de l'agent décoffrant.** Un bon indicateur de ce phénomène est que des pigments sont systématiquement observés autour des amas de portlandite, dont la croissance est provoquée par la présence du tensioactif. L'agent décoffrant agit donc bel et bien comme un vecteur pour le pigment : c'est lui qui détermine la localisation de ce dernier dans le mortier.

Les interactions entre le pigment et l'agent décoffrant sont également fondamentales pour une autre raison : ce sont elles qui gouvernent le niveau de dispersion des pigments dans la solution. Ceci a bien sûr une importance en terme d'aspect final, selon le niveau d'homogénéité de la couleur souhaitée. Mais cela a surtout une importance capitale dans les phénomènes de mélange au niveau du front de la coulée de mortier : lorsque le pigment est mal dispersé, par exemple dans le cas de la solution E_{10} qui fait flocculer le pigment orange, le mortier en écoulement ne parvient pas à démouiller les amas de pigments du coffrage. Ceux-ci restent en surface du mortier et le résultat après la prise n'est satisfaisant ni en terme d'aspect ni en terme de durabilité. Il est donc nécessaire de garantir une dispersion correcte des pigments dans l'agent décoffrant afin de faciliter les phénomènes de démouillage et de mélange.

7.1.2 Miscibilité avec l'eau capillaire

La miscibilité de l'agent décoffrant avec l'eau capillaire est le paramètre clé du procédé. Pour que les pigments soient ancrés durablement dans le mortier, il faut qu'ils pénètrent dans le volume. Comme leurs mouvements sont entièrement dictés par ceux de l'agent décoffrant, il faut que celui-ci soit capable de se mélanger avec l'eau.

Ceci explique pourquoi l'huile, non miscible avec l'eau, ne permet jamais d'ancrer les pigments. Dans le cas du tensioactif A , également non miscible, le mélange ne se fait pas dans le cas du coulage vertical, mais l'énergie apportée par la configuration horizontale est suffisante pour provoquer le mélange des deux phases.

7.1.3 Viscosité

La viscosité de l'agent décoffrant a plusieurs effets. Plus le produit est visqueux :

- Moins il s'écoule le long du coffrage lors de sa mise à la verticale.
- Moins le démouillage par le mortier et le mélange à l'interface sont faciles. Le mortier épouse la forme du film, ce qui résulte en des défauts de topographie et de rugosité à la surface de la plaque durcie.
- Moins le mortier en écoulement aura tendance à le déformer dans la zone cisailée.
- Plus la dispersion des pigments dans la solution est stable.

7.1.4 Interactions avec le coffrage

Aucune corrélation claire ne peut être établie entre les angles de contact mesurés sur les coffrages et les phénomènes de démouillage par le mortier. Étant donné les faibles différences mesurées d'un produit à l'autre, il est probable que le démouillage soit davantage dicté par les interactions mortier / agent décoffrant que par les interactions agent décoffrant / coffrage.

7.1.5 Hydrophilie du tensioactif

Les calculs des paramètres de Hildebrand ont montré qu'en principe, plus la molécule tensioactive est hydrophile, plus son mélange avec l'eau sera favorable. On devrait logiquement observer une amélioration du mélange à l'interface dans l'ordre suivant : D_{10} , A_{10} , B_{10} , C_{10} puis E_{10} .

En réalité, d'autres paramètres viennent perturber ces prévisions. Dans le cas de E_{10} par exemple, la floculation du pigment orange empêche son mélange avec le mortier. De la même façon, bien que l'affinité thermodynamique soit meilleure dans le cas de A que de D , le mélange ne se fait pas pour la solution A_{10} , immiscible avec l'eau. En revanche, pour les tensioactifs B à D , on assiste bien à une amélioration des phénomènes de mélange avec l'augmentation du HLB.

Par ailleurs, il faut prendre en compte la proportion de tensioactif introduite dans la solution, qui provoque la formation de phases micellaires plus ou moins structurées. Selon la proportion introduite, la viscosité peut changer, avec les conséquences évoquées en 7.1.3, et des phénomènes de gélification peuvent s'installer, immobilisant une partie de l'eau capillaire et dégradant l'état de surface. De plus, plus la solution de tensioactif est structurée, plus elle va occuper de l'espace au sein du mortier au cours de prise, entraînant la formation d'une rugosité et d'une porosité supplémentaire. Si la solution C_{10} est le meilleur candidat à la fois pour le transfert durable des pigments et à la fois pour un bel état de surface, c'est parce qu'elle offre le meilleur compromis entre faible viscosité (qui garantit le démouillage du film par le mortier en écoulement et donc l'absence de défauts de surface) et miscibilité avec l'eau capillaire (qui garantit la pénétration des pigments dans les premiers micromètres du mortier). Ces propriétés sont dues au fait qu'à 10% dans l'eau, le tensioactif C s'organise sous forme de micelles sphériques et ne dégrade pas la viscosité de la solution.

On remarque qualitativement que deux tensioactifs d'hydrophilie différente, par exemple B et C , peuvent se comporter de la même façon à condition de ne pas être utilisés dans les mêmes proportions. Utiliser un tensioactif plus hydrophile en plus grande proportion revient

à utiliser un tensioactif plus hydrophobe en plus faible proportion. Par exemple, la solution C_{10} a un comportement plus proche de B_5 que de B_{10} . Selon les propriétés recherchées, il faut donc trouver un bon compromis entre le HLB de la molécule et sa proportion dans l'eau.

7.1.6 Tension de surface

La tension de surface des produits utilisés joue un rôle dans la disparition du bullage, et peut-être également dans les processus de nucléation des cristaux de portlandite.

7.1.7 Épaisseur de film

Plus le film d'agent décoffrant est épais, plus l'épaisseur démouillée par le mortier est importante et donc plus les pigments sont ancrés profondément dans le mortier. Des essais non présentés dans ce document montrent que des épaisseurs de film trop importantes, typiquement à partir de $100\ \mu m$, dégradent fortement l'aspect de surface des mortiers, avec un ancrage des pigments satisfaisant toutefois.

7.2 Propriétés des pigments

7.2.1 Nature chimique

La nature des pigments et leurs propriétés de surface n'ont qu'un seul rôle dans le procédé : déterminer les interactions entre les agents décoffrants et la surface des particules. On a vu en 7.1.1 en quoi ces interactions sont importantes. Par exemple, pour un même agent décoffrant (la solution E_{10}), les deux pigments se comportent différemment : le pigment orange, qui flocule, ne peut pas être transféré, tandis que le rouge, correctement dispersé, est ancré durablement.

Par conséquent, il est en principe possible d'appliquer ce procédé de transfert à n'importe quel pigment, pourvu que celui-ci soit inerte au contact du mortier et ne flocule pas en présence des molécules décoffrantes.

7.2.2 Granulométrie

La granulométrie du pigment peut être un facteur limitant dans les phénomènes de mélange : si les pigments sont trop gros, ils ne peuvent pas s'introduire dans le réseau capillaire. C'est pour cette raison que dans certains cas, une pénétration superficielle du pigment rouge est observée, alors que le pigment orange reste en surface.

Correctement dispersé, le pigment orange pénètre correctement dans le mortier, ce qui montre qu'un pigment de diamètre moyen inférieur à $10\ \mu m$ convient parfaitement. Des essais additionnels avec des particules de granulométrie supérieure seraient nécessaire pour déterminer avec précision la taille limite acceptable.

7.3 Propriétés du mortier

7.3.1 Viscosité

Les propriétés rhéologiques du mortier sont importantes car elles gouvernent la vitesse et l'énergie du fluide au point d'impact sur le coffrage, ainsi que le cisaillement sur le coffrage lorsque le fluide s'écoule. Par conséquent, de la rhéologie du mortier dépendent sa capacité à démouiller l'agent décoffrant ou à le déformer en le cisillant. Par exemple, le coulis, plus visqueux, induit beaucoup plus de déformations du film que le mortier testé.

7.3.2 Configuration de coulage

La différence entre le coulage horizontal et le coulage vertical repose dans l'énergie que le mortier possède au niveau du point d'impact. Dans le cas d'un coulage horizontal, cette énergie est beaucoup plus élevée et permet de provoquer le mélange instantané avec tous les agents décoffrants testés, à l'exception de l'huile.

7.3.3 Présence d'adjuvants

La présence d'adjuvants au sein du mortier semble faciliter le mélange au niveau de l'interface du front d'écoulement, en défloculant les grains de ciment et donc en facilitant l'insertion des pigments dans l'eau capillaire. Lorsque le mortier est remplacé par un coulis, le mélange des deux phases se fait également, mais plus tardivement dans l'écoulement.

7.3.4 Pression sur le coffrage

La pression hydrostatique exercée par la colonne de mortier sur le coffrage induit localement des mouvements de grains et d'eau capillaire, qui favorise un mélange local des pigments et du mortier.

7.4 Conclusion

Les mécanismes proposés dans cette dernière partie sont pour l'instant très qualitatifs, et n'ont pas la prétention d'être davantage que de premières pistes de réflexion. Beaucoup de résultats formulés ici n'en sont pour l'instant qu'au stade d'hypothèses nécessitant des recherches approfondies pour être validées.

Un travail important reste à faire sur plusieurs points :

- Compréhension plus fine des interactions pigments / tensioactifs et coffrage / tensioactifs, avec une meilleure connaissance des propriétés des pigments (les points de charge nulle en particulier devraient être mesurés) et une étude des mécanismes d'absorption.
- Modélisation mécanique des contraintes en jeu au niveau du coffrage pendant le coulage, en vue de prévoir quantitativement le démouillage et le mélange des différentes phases.

- Étude détaillée du comportement des tensioactifs en solution et de leur diagramme de phase, afin de prévoir plus finement les interactions physico-chimiques avec le mortier en cours de prise.

Malgré tout, les mécanismes proposés permettent d'expliquer convenablement les résultats de la partie III, même si ce n'est que qualitativement pour l'instant, et constituent un point de départ intéressant pour de futures recherches.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de ce travail de thèse était de développer une nouvelle voie de coloration des bétons, qui consiste à disperser des pigments dans l'agent décoffrant afin de les transférer durablement vers la surface du béton frais au moment où celui-ci est mis en place dans le coffrage. Cette méthode innovante présente le double intérêt de supprimer l'étape de post-traitement inhérente à l'application d'une peinture, et de réduire la quantité de pigments par rapport à une coloration dans le volume.

Afin de pallier l'absence de précédents sur lesquels appuyer ce travail, il a été décidé de consacrer une partie de la thèse à l'étude d'une technique décorative présentant de nombreuses similitudes avec celle proposée : la peinture à fresque sur chaux ou sur ciment.

Ce premier volet fait l'objet de la partie II de ce document. À travers une étude bibliographique et une étude expérimentale entièrement originale d'œuvres existantes et de reconstitutions, les mécanismes qui régissent la pénétration des pigments dans l'enduit ont été étudiés. Ce travail a concerné à la fois des prélèvements de fresques de l'antiquité romaine, élaborées par le procédé dit pompéien, des prélèvements effectués sur les fresques de Botticelli du musée du Louvre, et des œuvres d'un artiste du début du XXe siècle, effectuées soit par le procédé classique sur chaux soit par un procédé original sur ciment. Il a été complété par des expérimentations en atelier avec l'aide d'une artiste professionnelle et l'étude en laboratoire des reconstitutions obtenues.

L'étude approfondie des mécanismes de fixation des pigments a montré que ceux-ci sont basés sur l'influence du cisaillement et de la pression du pinceau à la surface de l'enduit, ainsi que sur la diffusion du liant dans l'eau capillaire. Grâce à cette étude et à celle de l'évolution de ces mécanismes en fonction des procédés et des époques, les paramètres essentiels à la réalisation d'une fresque pérenne ont pu être identifiés : utilisation d'un liant compatible avec l'eau capillaire, rhéologie adéquate de l'enduit, granulométrie limitée des pigments.

La transposition de ces différents paramètres à la coloration d'un béton a permis de mettre en place un plan d'expérience afin d'évaluer leur influence sur le transfert et l'ancrage des pigments, ainsi que sur l'état de surface après décoffrage. Des plaques de mortiers ou de coulis ont été réalisées en laboratoire dans différentes conditions : agents décoffrants différents (eau, huile, ou tensioactifs non ioniques), pigments de nature et de granulométrie différentes (oxydes de fer ou mélange d'oxydes métalliques), mode de coulage différents (moule PVC horizontal ou moule acier vertical). Les principaux résultats de cette étude paramétrique sont les suivants :

- Une adhésion durable des pigments au mortier passe soit par la création d'une rugosité capable de piéger les pigments par ancrage mécanique, ce qui n'est pas forcément satisfaisant en terme d'aspect de surface, soit par la formation d'une interphase pigments / mortier de plusieurs dizaines de micromètres d'épaisseur.
- Dans une configuration de coulage donnée, c'est la nature de l'agent décoffrant qui est le paramètre de premier ordre dans le procédé. Les caractéristiques de l'agent décoffrant (miscibilité avec l'eau, viscosité, interactions avec les pigments) gouvernent directement la capacité des pigments à pénétrer ou non dans le mortier, et par conséquent la durabilité de l'ancrage. Une huile empêche systématiquement le mélange, tandis qu'un tensioactif non ionique le permet sous certaines conditions. Plus le tensioactif

est hydrophile, plus le mélange est favorable et se fait sur une épaisseur de mortier importante.

- La configuration de coulage a une importance fondamentale dans le transfert des pigments : en configuration horizontale, le mélange du mortier et de l'agent décoffrant se fait systématiquement, dès lors que l'agent décoffrant est miscible avec l'eau. En configuration verticale, la réussite du mélange dépend d'autres paramètres (viscosité de l'agent décoffrant, dispersion des pigments ...).
- La nature du pigment a peu d'influence sur le procédé, dès lors que le diamètre des particules n'est pas trop élevé – typiquement en dessous de $10\mu m$ – et que celles-ci sont chimiquement inertes en présence du mortier.
- L'emploi de certains tensioactifs non ioniques comme agent décoffrant permet, dans des moules PVC, d'induire la germination et la croissance massive de cristaux de portlandite en surface des mortiers. Ces cristaux ont tendance à fermer la porosité ouverte et à protéger la surface des agressions extérieures. Ce résultat inattendu constitue une piste de recherche intéressante pour la protection et l'accroissement de la durabilité des bétons.

L'étude de l'influence des différents paramètres a été possible grâce à la définition d'une procédure de caractérisation adaptée. Des analyses RBS ont permis d'évaluer la profondeur de pénétration des pigments sous la surface et ont démontré le fort potentiel de cette technique dans l'étude des surfaces de béton. La durabilité de l'ancrage des pigments a quant à elle été évaluée par colorimétrie. Les relevés colorimétriques aussi bien sur les fresques étudiées dans la partie II que sur les mortiers ont montré la richesse de cette méthode, qui permet d'appréhender facilement des phénomènes de mélange soustractif et qui, moyennant une modélisation adaptée, devrait pouvoir fournir des informations quantitatives sur la composition et la structure d'un matériau.

Suite à l'étude paramétrique, un dernier volet de la thèse, présenté en partie IV, a été consacré à un premier effort vers la compréhension des mécanismes de transfert des pigments. Il en ressort que la formation d'une interphase pigments / mortier, mode d'adhésion à privilégier pour une bonne durabilité de la couleur, passe par un triple phénomène de destruction du film décoffrant sous l'impact du mortier en écoulement, de démouillage de ce même film sous l'action de la progression du mortier, et de mélange au niveau du front montant. L'existence de ces trois phénomènes dépend de plusieurs paramètres : affinité entre l'agent décoffrant et le mortier ou le coffrage, viscosité et épaisseur du film, rhéologie du mortier, vitesse d'écoulement, énergie du mortier au point d'impact, etc. Ces observations, qualitatives pour l'instant, appellent des recherches plus poussées pour quantifier tous ces phénomènes.

En résumé, l'apport de ce travail de thèse peut se résumer en cinq points :

- Contribution à une meilleure connaissance et compréhension des techniques et des mécanismes de la peinture à fresque, qui présente un intérêt potentiel pour le domaine de l'archéologie et de la conservation-restauration et qui nous a permis dans ce travail de

définir les paramètres utiles pour la coloration du béton.

- Contribution au domaine de la caractérisation des surfaces de béton [Gue 11a, Gue 11b].
- Proposition de solutions viables à l'échelle du laboratoire pour une méthode alternative de coloration des bétons (ayant fait l'objet de deux dépôts de brevet [Guea, Gueb]), identification des principaux leviers d'action, et amorce d'une réflexion sur les mécanismes fondamentaux sous-jacents.
- Contribution à la compréhension des interactions béton - agent décoffrant.
- Ouverture d'une voie de recherche sur le contrôle de la croissance de cristaux à la surface des bétons, ayant fait l'objet d'un dépôt de brevet [Guec] et de communications [Gue 10c, Gue 10b, Gue 11c].

Il en découle naturellement de nombreuses perspectives. D'un point de vue applicatif, il s'agit surtout de valider les résultats obtenus à l'échelle d'un chantier et sur d'autres types de bétons. Un travail reste également à faire sur la suppression des défauts de répartition des pigments. Deux solutions peuvent être envisagées pour les supprimer : pulvériser l'agent décoffrant sur la plaque, ou utiliser un racleur aux dimensions mieux adaptées, dont les bords ne reposent pas sur la plaque d'acier.

D'un point de vue plus fondamental, de nombreuses pistes sont ouvertes. Le caractère novateur et exploratoire de ce travail de thèse a imposé un traitement très large du sujet, qui peut par conséquent être considéré comme "superficiel" à plusieurs égards. Chaque thématique abordée gagnerait à être traitée en profondeur. Citons par exemple l'étude de la cinétique de prise des enduits de chaux et de leur texturation cristalline sous l'effet du lissage, la caractérisation par RBS d'une surface de béton ou d'une peinture murale, la rhéologie du béton en écoulement au niveau de la paroi, la modélisation mécanique du contact béton /agent décoffrant... Les possibilités d'enrichissement de ce travail sont nombreuses et pluridisciplinaires.

Bibliographie

- [Ajo 04] D. Ajo, U. Casellato, E. Fiorin, et P. Vigato. Ciro Ferri's frescoes : a study of painting materials and technique by SEM-EDS microscopy, X-ray diffraction, micro-FTIR and photoluminescence spectroscopy. *Journal of Cultural Heritage*, 5 (4), pp. 333 – 348, 2004.
- [Ana 06] M. Anastasiou, T. Hasapis, T. Zorba, E. Pavlidou, K. Chrissafis, et K. Paraskevopoulos. TG-DTA and DTIR analyses of plasters from Byzantine monuments in Balkan region. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 84 (1), pp. 27 – 32, 2006.
- [Ano 23a] Anonyme. La peinture à fresque sur ciment. *La Nature*, 2561, pp. 18 – 19, 1923.
- [Ano 23b] Anonyme. La peinture à fresque sur ciment. *Revue Générale des Sciences Pures et Appliquées*, p. 226, 1923.
- [App 09] L. Appolonia, D. Vaudan, V. Chatel, M. Aceto, et P. Mirti. Combined use of FORS, XRF and Raman spectroscopy in the study of mural paintings in the Aosta Valley (Italy). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395 (7), pp. 2005 – 2013, 2009.
- [App 95] L. Appolonia. The scientific support of a preservation work : the frescoes in the Aosta cathedral upper nave, from the diagnostic research to the completed restoration. *Thermochimica Acta*, 269, pp. 769 – 777, 1995.
- [Arl 05] M. Arlsan, O. Simsek, et S. Subasi. Effects of formwork surface materials on concrete lateral pressure. *Construction and Building Materials*, 19 (4), pp. 319 – 325, 2005.
- [art 11] www.artevia.fr. consulté en septembre 2011.
- [Ass 05] J. Assaad et K. Khayat. Kinetics of formwork pressure drop of sel-consolidating concrete containing various types and contents of binder. *Cement and Concrete Research*, 35 (8), pp. 1522 – 1530, 2005.
- [Ass 06] J. Assaad et K. Khayat. Effect of casting rate and concrete temperature on formwork pressure of self-consolidating concrete. *Materials and Structures*, 39 (3), pp. 333 – 341, 2006.
- [Ata 08] H. Atahan, C. Carlo Jr., S. Chae, P. Monteiro, et J. Bastacky. The morphology of entrained air voids in hardened cement paste generated with different anionic surfactants. *Cement and Concrete Research*, 30 (7), pp. 566 – 575, 2008.
- [Auc 07] M. Aucouturier et E. Darque-Ceretti. The surface of cultural heritage artefact : physico-chemical investigation for their knowledge and their conservation. *Chemical Society Review*, 36 (10), pp. 1605 – 1621, 2007.

- [Ben 70] R. Ben Aim. *Étude de la texture des empilements de grains. Application à la détermination de la perméabilité des mélanges binaires en régime moléculaire, intermédiaire, laminaire*. Thèse de doctorat, Université de Nancy, 1970.
- [Ber 03] D. Bersani, G. Antonioli, P. Lottici, et A. Casoli. Raman microspectrometric investigation of wall paintings in S. Giovanni Evangelista Abbey in Parma : a comparison between two artists of the 16th century. *Spectrochimica Acta Part A*, 59 (10), pp. 2409 – 2417, 2003.
- [Ber 05] D. Beruto, F. Barberis, et R. Botter. Calcium carbonate binding mechanisms in the setting of calcium and calcium-magnesium putty-limes. *Journal of Cultural Heritage*, 6 (3), pp. 253 – 260, 2005.
- [Ber 07] A. Bertrand. Restauration de la peinture "Martyr de St Laurent et de St Hippolyte". Rapport technique, 2007.
- [Bia 07] S. Bianchin, U. Casellato, M. Favaro, et P. Vigato. Painting technique and state of conservation of wall paintings at Qusayr Amra, Amman - Jordan. *Journal of Cultural Heritage*, 8 (3), pp. 289 – 293, 2007.
- [Bia 09] S. Bianchin, M. Favaro, P. Vigato, G. Botticelli, G. Germani, et S. Botticelli. The scientific approach to the restoration and monitoring of mural paintings at S. Girolam Chapel - SS. Annunziata Church in Florence. *Journal of Cultural Heritage*, 10 (3), pp. 379 – 387, 2009.
- [Bla 03] L. Black, K. Garbev, P. Stemmerman, K. Hallam, et G. Allen. Characterization of crystalline C-S-H phases by X-ray photoelectron spectroscopy. *Cement and Concrete Research*, 33 (6), pp. 899 – 911, 2003.
- [Bog 04] G. Bognolo. Tensioactifs non ioniques. Mise en œuvre industrielle. *Techniques de l'Ingénieur*, J 2 265, pp. 1 – 8, 2004.
- [Bou 09] S. Bouharoun, C. Djelal, Y. Vanhove, et I. Dubois. Influence de la formulation du béton lors de sa mise en place dans les coffrages. *Annales du Bâtiment et des Travaux Publics*, pp. 15 – 18, 2009.
- [Bra 99] I. Brajer et N. Kalsbeek. Limewater absorption and calcite crystal formation on a limewater-impregnated secco wall painting. *Studies in Conservation*, 44 (3), pp. 145 – 156, 1999.
- [Bry 08] A. Brysbaert. Painted plaster from Bronze Age Thebes, Boeotia (Greece) : a technological study. *Journal of Archaeological Science*, 35 (10), pp. 2761 – 2769, 2008.
- [Can 10] L. Caneve, A. Diamanti, F. Grimaldi, G. Palleschi, V. Spizzichino, et F. Valentini. Analysis of fresco by laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, 65 (8), pp. 702 – 706, 2010.
- [Car 06] C. Carde. Pathologie : La carbonatation. *Béton[s]*, 2, pp. 53 – 54, 2006.
- [Che 04] J. Chen, J. Thomas, H. Taylor, et H. Jennings. Solubility and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research*, 34 (9), pp. 1499 – 1519, 2004.
- [Che 11] J. Chen. UHPC – Ductal latest development. In : *International Symposium on Sustainable and Science-Driven Engineering of Cement-based Materials*, 2011.
- [Che 12] J. Chen et M. Horgnies. Self-cleaning ultra-high performance concrete surfaces. In : *3rd HyperMat : International Symposium on Ultra-High Performance Concrete and Nanotechnology for Construction Materials*, Kassel (Allemagne), Mars 2012.

- [Civ 08] N. Civici, M. Anastasiou, T. Zorba, K. Paraskevopoulos, T. Dilo, F. Stamati, et M. Arapi. Studying wall paintings in Berati Castle (Albania) : Comparative examination of amterials and techniques in XIVth and XVIth century churches. *Journal of Cultural Heritage*, 9 (2), pp. 207 – 213, 2008.
- [Col 03] H. Colfen et S. Mann. Higher-order organization by mesoscale self-assembly and transformation of hybrid nanostructures. *Angewandte Chemie International Edition*, 42 (21), pp. 2350 – 2365, 2003.
- [Cou 01] C. Coupry. *La matière picturale : fresque et peinture murale*, chapitre Les matériaux : supports, enduits, pigments, liants, pp. 21 – 26. Edipuglia, Bari, 2001.
- [Cre 06] V. Crenn. Coloration durable des parements en béton. Rapport technique, Lafarge Centre de Recherche, 2006.
- [Dan 07] S. Daniilia, A. Tsakalof, K. Bairachtari, et Y. Chrysoulakis. The Byzantine wall painting from the Protaton Church on Mount Athos, Greece : tradition and science. *Journal of Archaeological Science*, 34 (12), pp. 1971 – 1984, 2007.
- [Dan 08] S. Daniilia, E. Minopoulou, S. Andrikopoulos, A. Tsakalof, et K. Bairachtari. From Byzantine to post-Byzantine art : the painting technique of St Stephen's wall paintings at Meteora, Greece. *Journal of Archaeological Science*, 35 (9), pp. 2474 – 2485, 2008.
- [Dan 09] S. Daniilia et E. Minopoulou. A study of smalt and red lead discolouration in Antiphonitis wall paintings in Cyprus. *Applied Physics A*, 96 (3), pp. 701 – 711, 2009.
- [Dar 03] E. Darque-Ceretti et E. Felder. *Adhésion et adhérence*. CNRS Éditions, Paris, 2003.
- [Dar 08] E. Darque-Ceretti, V. Deram, et M. Aucouturier. Organometallic based gold decoration, formation and durability. *Surface Engineering*, 19 (2), pp. 103 – 109, 2008.
- [Del 09] S. Delahousse. *La fresque, un décor à la chaux*. Massin, Paris, 2009.
- [Del 84] F. Delamare. Analyse des couches picturales. *Histoire et Archéologie*, 89, pp. 90 – 92, 1984.
- [Del 87a] F. Delamare. *Datation-caractérisation des peintures pariétales et murales*, chapitre Vision et mesure de la couleur, pp. 196 – 221. Centre Universitaire Européen pour les biens culturels, Ravello, 1987.
- [Del 87b] F. Delamare. *Datation-caractérisation des peintures pariétales et murales*, chapitre La physique des couches picturales, pp. 173 – 194. Centre Universitaire Européen pour les biens culturels, 1987.
- [Del 91] F. Delamare et B. Guineau. Roquepertuse : Analyse physico-chimique des couches picturales. *Documents d'Archéologie Méridionale*, 14, pp. 83 – 86, 1991.
- [Dia 01] S. Diamond. *Calcium Hydroxide in Concrete*, chapitre Calcium hydroxide in cement paste and concrete - a microstructural appraisal, pp. 37 – 58. The American Ceramic Society, Westerville, 2001.
- [DiM 07] J.-M. DiMeglio. Colloïdes et nanosciences. *Techniques de l'Ingénieur*, J 2 130, pp. 1 – 12, 2007.

- [Dje 02] C. Djelal, Y. Vanhove, P. De Caro, et A. Magnin. Role of demoulding agents during self-compacting concrete casting in formwork. *Materials and Structures*, 35 (252), pp. 470 – 476, 2002.
- [Dje 04] C. Djelal, Y. Vanhove, et A. Magnin. Tribological behaviour of self compacting concrete. *Cement and Concrete Research*, 34 (5), pp. 812 – 828, 2004.
- [Dje 08] C. Djelal, P. de Caro, L. Libessart, I. Dubois, et N. Pébère. Comprehension of demoulding mechanisms at the formwork/oil/concrete interface. *Materials and Structures*, 41 (3), pp. 571 – 581, 2008.
- [Dje 10] C. Djelal, Y. Vanhove, et D. Chambellan. Influence of the application method of release agents on thickness of mould oils. *Materials and Structures*, 43 (5), pp. 687 – 698, 2010.
- [Duf 05] F. Dufour et G. Pijaudier-Cabot. Simulation numérique de l'écoulement du béton frais dans un coffrage. In : *17ème Congrès Français de Mécanique*, Troyes, Septembre 2005.
- [Dup 04] G. Dupuis. *Couleur de la matière picturale : caractérisation des pigments et des mélanges de pigments, effets induits par l'adjonction de liant et de charges*. Thèse de doctorat, Université Paris XI, 2004.
- [Edw 03] H. Edwards, P. Middleton, S. Jorge Villar, et D. de Faria. Romano-British wall-paintings II : Raman spectroscopic analysis of two villa sites at Nether Heyford, Northants. *Analytica Chimica Acta*, 484 (2), pp. 211 – 221, 2003.
- [Edw 05] H. Edwards, D. Farwell, et C. Brooke. Raman spectroscopic study of a post-medieval wall painting in need of conservation. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 383 (2), pp. 312 – 321, 2005.
- [Edw 08] H. Edwards et D. Farwell. The conservational heritage of wall paintings and buildings : and FT-Raman sepectroscopic study of prehistoric, Roman, mediaeval and Renaissance lime substrates and mortars. *Journal of Raman Spectroscopy*, 39 (8), pp. 985 – 992, 2008.
- [Edw 09] H. Edwards, P. Middleton, et M. Hargreaves. Romano-British wall paintings : Raman spectroscopic analysis of fragments from two urban sites of early military colonisation. *Spectrochimica Acta Part A*, 73 (3), pp. 553 – 560, 2009.
- [Edw 99] H. Edwards, D. Farwell, et S. Rozenberg. Raman spectroscopic study of red pigment and fresco fragments from King Herod's palace at Jericho. *Journal of Raman Spectroscopy*, 30 (5), pp. 361 – 366, 1999.
- [Eli 06] M. Elias et J. Lafait, Editeurs. *La couleur : Lumière, vision et matériaux*. Belin, Paris, 2006.
- [Fai 07] V. Fainerman, A. Makievski, J. Frägel, A. Javadi, et R. Miller. Studies of the rate of water evaporation through adsorption layers using drop shape analysis tensiometry. *Journal of Colloid and Interface Science*, 308 (1), pp. 249 – 253, 2007.
- [Fou 97] B. Foucart. *L'architecture et les arts de l'espace entre industrie et nostalgie*, chapitre Les artistes et la commande publique : le cas du palais de Chaillot, p. 77. Editions du patrimoine, Paris, 1997.
- [Gal 07] E. Gallucci et K. Scrivener. Crystallisation of calcium hydroxide in early age model and ordinary cementitious systems. *Cement*, 37, pp. 492 – 501, 2007.

- [Ghe 06] R. Gheysens, Editeur. *Technologie du béton*. Groupement Belge du Béton, Bruxelles, 2006.
- [Gla 01] F. Glasser. *Calcium Hydroxide in Concrete*, chapitre The role of $Ca(OH)_2$ in Portland cement concretes, pp. 11 – 35. The American Ceramic Society, Westerville, 2001.
- [Gol 07] A. Gollmann, A. Walesko, A. Fisch, F. Stedile, M. D. Silva, J. D. Santos, et R. Lattuada. Evaluation of lead desorption from cement matrices. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 42 (8), pp. 1183 – 1189, 2007.
- [Gol 09] H. Goldsworthy et M. Zhu. Mortar studies towards the replication of roman concrete. *Archaeometry*, 51, pp. 932 – 946, 2009.
- [Goo 07] R. Goodall, J. Hall, H. Edwards, R. Sharer, R. Viel, et P. Fredericks. Raman microprobe analysis of stucco samples from the buildings of Maya Classic Copan. *Journal of Archaeological Science*, 34 (4), pp. 666 – 673, 2007.
- [Gri 49] W. Griffin. Classification of Surface-Active Agents by 'HLB'. *Journal of the Society of Cosmetic Chemistry*, 1, pp. 311 – 326, 1949.
- [Gru 99] E. Grulke. *Polymer Handbook*, chapitre Solubility parameter values, pp. 675 – 713. John Wiley and Sons Inc., New York, 4ème édition, 1999.
- [Guea] E. Gueit, M. Horgnies, M. Dykman, et P. Tintillier. Composition de démoulage. Brevet en cours de publication.
- [Gueb] E. Gueit, M. Horgnies, M. Dykman, et P. Tintillier. Composition de démoulage et procédé de fabrication d'une pièce moulée en béton. Brevet en cours de publication.
- [Guec] E. Gueit, M. Horgnies, M. Dykman, et P. Tintillier. Élément en béton dont la surface est à faible porosité ouverte. Brevet PCT en cours de publication.
- [Gue 10a] E. Gueit, E. Darque-Ceretti, et M. Aucouturier. Glass gilding process in medieval Syria and Egypt (13th-14th century). *Journal of Archaeological Science*, 37 (7), pp. 1742 – 1752, 2010.
- [Gue 10b] E. Gueit, E. Darque-Ceretti, P. Tintillier, et M. Horgnies. Influence de tensioactifs sur l'hydratation du ciment à l'interface béton-coffrage. In : *Matériaux 2010*, 2010.
- [Gue 10c] E. Gueit, E. Darque-Ceretti, P. Tintillier, et M. Horgnies. Influence of surfactants on cement hydration at the concrete/formwork interface. In : *International RILEM conference on use of superabsorbent polymers and other new additives in concrete*, 2010.
- [Gue 11a] E. Gueit, E. Darque-Ceretti, M. Aucouturier, et M. Horgnies. $L^*a^*b^*$ colorimetry as a tool to evaluate the quality and durability of a new concrete colouring process. In : *International Edelstein Color Symposium 2011*, 2011.
- [Gue 11b] E. Gueit, E. Darque-Ceretti, P. Tintillier, et M. Horgnies. Multi-technique investigation of calcium hydroxide crystals at the concrete surface. In : *Materials Characterization 2011*, 2011.
- [Gue 11c] E. Gueit, E. Darque-Ceretti, P. Tintillier, et M. Horgnies. Surfactant-induced growth of calcium hydroxide at the concrete / formwork interface as a protective solution for high-performance concrete. *Journal of Coating Technology and Research*, in press, 2011.

- [Har 03] V. Harutyunyan, E. Abovyan, P. Monteiro, V. Mkrtchyan, M. Balyan, et A. Aivazyan. X-ray diffraction investigations of microstructure of calcium hydroxide crystallites in the interfacial transition zone of concrete. *Journal of American Ceramic Society*, 86 (12), pp. 2162 – 2166, 2003.
- [Her 08] A. Hernanz, I. Bratu, O. Marutoiu, C. Marutoiu, J. Gavira-Vallejo, et H. Edwards. Micro-Raman spectroscopic investigation of external wall paintings from St. Dumitru's Church, Suceava, Romania. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 392 (1-2), pp. 263 – 268, 2008.
- [Hur 00] M. Hurez. Béton architectonique. *Techniques de l'Ingénieur*, C2232, 2000.
- [Ior 11] A. Iordanidis, J. Garcia-Guinea, A. Strati, A. Gkimourtzina, et A. Papoulidou. Thermal, mineralogical and spectroscopic study of plasters from three post-Byzantine churches from Kastoria (northern Greece). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 103 (2), pp. 577 – 586, 2011.
- [Ji 07] Y.-Q. Ji, L. Black, R. Köster, et M. Janek. Hydrophobic coagulation and aggregation of hematite particles with sodium dodecylsulfate. *Colloids and Surfaces A*, 298 (3), pp. 235 – 244, 2007.
- [Jol 98] C. Jolicoeur et M.-A. Simard. Chemical admixture - cement interactions. Phenomenology and physico-chemical concepts. *Cement and Concrete Composites*, 20 (2-3), pp. 87 – 101, 1998.
- [Kan 11] S. Kanel et S. Al-Abed. Influence of pH on the transport of nanoscale zinc oxide in saturated porous media. *Journal of Nanoparticles Research*, 13 (9), pp. 4035 – 4047, 2011.
- [kel 11] henke.lbl.gov. Consulté en août 2011.
- [Kha 05] K. Khayat, J. Assaad, H. Mesbah, et M. Lessard. Effect of section width and casting rate on variations of formwork pressure of self-consolidating concrete. *Materials and Structures*, 38 (275), pp. 73 – 78, 2005.
- [Kim 10] J. Kim, M. Beacraft, et S. Shah. Effect of mineral admixtures on formwork pressure of self-consolidating concrete. *Cement and Concrete Composites*, 32 (9), pp. 665 – 671, 2010.
- [Kje 04] K. Kjellsen et H. Justnes. Revisiting the microstructure of hydrated tricalcium silicate - a comparison to Portland cement. *Cement and Concrete Composites*, 26 (8), pp. 947 – 956, 2004.
- [Kna 09] E. Knapen et D. Van Gemert. Cement hydration and microstructure in the presence of water-soluble polymers. *Cement and Concrete Research*, 39 (1), pp. 6 – 13, 2009.
- [Kre 84] P. Kreijger. The skin of concrete composition and properties. *Materials and Structures*, 17 (100), pp. 275 – 283, 1984.
- [Kum 06] P. Kumar Mehta et P. Monteiro. *Concrete : Microstructure, properties, and materials*. McGraw-Hill, New-York, 3ème édition, 2006.
- [Kur 92] G. Kurbatov, E. Darque-Ceretti, et M. Aucouturier. Characterization of hydroxylated oxide film on iron surfaces and its acid-base properties using XPS. *Surface and Interface Analysis*, 18 (12), pp. 811 – 820, 1992.
- [Kwo 11] S. Kwon, Q. Phung, H. Park, J. Kim, et S. Shah. Effect of wall friction on variation of formwork pressure over time in self-consolidating concrete. *Cement and Concrete Research*, 41 (1), pp. 90 – 101, 2011.

- [Lal 01] I. Lallemand. *Hétérogénéités de teinte des parements en béton : caractérisation et identification des mécanismes*. Thèse de doctorat, Université de Cergy-Pontoise, 2001.
- [Lan 06] G. Lanzendörfer, H. Riedel, L. Viehmeyer, V. Kallmayer, S. Viala, et N. Morigemba. Kosmetische Zubereitungen zur dekorativen Anwendung enthaltend anorganische Gelbpigmente auf der Basis von Titan-, Zinn- und Zinkmischoxiden. Brevet Européen EP 1 690 523 A1, 2006.
- [Lat 07] G. Latour. *Les couches picturales stratifiées : analyse et modélisation de l'aspect visuel*. Thèse de doctorat, Université Paris VI, 2007.
- [Law 07] R. Lawrence, T. Mays, S. Rigby, P. Walker, et D. D'Ayala. Effects of carbonation on the pore structure of non-hydraulic lime mortars. *Cement and Concrete Research*, 37 (7), pp. 1059 – 1069, 2007.
- [Lec 56] G. Lecaron. Essai sur des techniques de peinture : la fresque. *L'Information Culturelle Artistique*, 5, pp. 131 – 148, 1956.
- [Lee 03] H.-S. Lee, J.-Y. Lee, et M.-Y. Yu. Influence of iron oxide pigments on the properties of concrete interlocking blocks. *Cement and Concrete Research*, 33 (11), pp. 1889 – 1896, 2003.
- [Lee 05] H.-S. Lee, J.-Y. Lee, et M.-Y. Yu. Influence of inorganic pigments on the fluidity of cement mortars. *Cement and Concrete Research*, 35 (4), pp. 703 – 710, 2005.
- [Leg 98] C. Legens, T. Palermo, H. Toulhoat, et P. Fafet, A. Koutsoukos. Carbonate rock wettability changes induced by organic compound adsorption. *Journal of Petrographic Science and Technology*, 20 (3-4), pp. 277 – 282, 1998.
- [Lia 99] H.-K. Liao, L.-L. Chi, J.-C. Chou, W.-Y. Chung, T.-P. Sun, et H. S.-K. Study on pH-pzc and surface potential of tin oxide gate ISFET. *Materials Chemistry and Physics*, 59 (1), pp. 6 – 11, 1999.
- [Lib 06] L. Libessart. *Influence de la composition des agents de démoulage à l'interface coffrage/béton - Impact sur l'esthétique des parements en béton*. Thèse de doctorat, Université d'Artois, 2006.
- [Lib 07] L. Libessart, C. Djelal, P. de Caro, et I. Dubois. Influence du mode d'application des agents de démoulage sur l'esthétique des parements. *Annales du Bâtiment et des Travaux Publics*, pp. 38 – 48, 2007.
- [Llo 09] I. Llorente, M. Castellote, R. Gonzalez-Arrabal, M. Ynsa, A. Munoz-Martin, P. de Viedma, A. Castillo, I. Martinez, C. Andrade, P. Zuloaga, et M. Ordonez. PIXE/RBS as a tool to study cementitious materials : Application to the dynamic leaching of concrete. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 267 (23-24), pp. 3670 – 3674, 2009.
- [Mac 35] A. Maché. *Ciments et mortiers*. éditions A. Colin, Paris, 1935.
- [Mag 23] H. Magne. La peinture à fresque sur ciment. *Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale*, pp. 79 – 84, 1923.
- [Mar 07a] E. Marie-Victoire, G. Oriol, T. Vieweger, et B. Moulinier. La restauration des bas-reliefs en béton polychrome de l'église Saint-Lazare de Lèves. *Coré*, 18, pp. 30 – 35, 2007.
- [Mar 07b] M. Martin. *Etude de la texture de la surface coffrée des parements verticaux en béton*. Thèse de doctorat, Université de Cergy-Pontoise (France) et Université de Laval (Canada), 2007.

- [Mar 37] H. Marret. Peinture à fresque sur chaux ou ciment. *L'âge du Ciment, bulletin technique de la Société Anonyme des Chaux et Ciments de Lafarge et du Teil*, 10, pp. 33 – 36, 1937.
- [Mat 98] S. Mathur et B. Moudgil. Mechanisms of nonionic polymer adsorption on oxide surfaces. *Minerals and Metallurgical Processing*, 15 (2), pp. 24 – 28, 1998.
- [Mau 10] A. Maury et N. De Belie. State of the art of TiO₂ containing cementitious materials : self-cleaning properties. *Materiales de Construcción*, 60 (298), pp. 33 – 50, 2010.
- [Mer 05] F. Merlin, H. Guitouni, H. Mouhoubi, S. Mariot, F. Vallée, et H. Van Damme. Adsorption and heterocoagulation of nonionic surfactants and latex particles on cement hydrates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 281 (1), pp. 1 – 10, 2005.
- [Mug 06] S. Mugnaini, A. Bagnoli, P. Bensi, F. Droghini, A. Scala, et G. Guasparri. Thirteenth century wall paintings under the Siena Cathedral (Italy). Mineralogical and petrographic study of materials, painting techniques and state of conservation. *Journal of Cultural Heritage*, 7 (3), pp. 171 – 185, 2006.
- [Mul 61] J. Mullin. *Crystallization*. Butterworths, Londres, 4ème édition, 1961.
- [Ova 06] G. Ovarlez et N. Roussel. A physical model for the prediction of lateral stress exerted by self-compacting concrete on formwork. *Materials and Structures*, 39 (2), pp. 269 – 279, 2006.
- [Par 76] G. Parfitt. Surface chemistry of oxides. *Pure and Applied Chemistry*, 48 (4), pp. 415 – 418, 1976.
- [Pat 05] G. Paternoster, R. Rinzivillo, F. Nunziata, E. Castellucci, C. Lofrumento, A. Zoppi, A. Felici, G. Fronterotta, C. Nicolais, M. Piacentini, S. Sciuti, et M. Vendittelli. Study on the technique of the Roman age mural paintings by micro-XRF with Polycapillary Conic Collimator and micro-Raman analyses. *Journal of Cultural Heritage*, 6 (1), pp. 21 – 28, 2005.
- [Pav 06] E. Pavlidou, M. Arapi, T. Zorba, M. Anastasiou, N. Civici, F. Stamati, et K. Paraskevopoulos. Onoufrios, the famous XVI's century iconographer, creator of the "Berati School" : studying the technique and materials used in wall paintings of inscribed churches. *Applied Physics A*, 83 (4), pp. 709 – 717, 2006.
- [Per 03] A. Perardi, L. Appolonia, et P. Mirti. Non-destructive in situ determination of pigments in 15th century wall paintings by Raman microscopy. *Analytica Chimica Acta*, 480 (2), pp. 317 – 325, 2003.
- [Per 04] M. Perez-Alonso, K. Castro, M. Alvarez, et J. Madariaga. Scientific analysis versus restorer's expertise for diagnosis prior to a restoration process : the case of Santa Maria Church (Hermo, Asturias, North of Spain). *Analytica Chimica Acta*, 524 (1-2), pp. 379 – 389, 2004.
- [Per 37] H. Pertus. La fresque et la chaux hydraulique. *L'âge du Ciment, bulletin technique de la Société Anonyme des Chaux et Ciments de Lafarge et du Teil*, 10, pp. 29 – 32, 1937.
- [Piq 95] F. Piqué, M. Derrick, A. Parker, M. Shilling, et D. Scott. Original technique of the mural America Tropical by David Alfaro Siqueiros. In : *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1995.

- [Pou 06] J. Pourchez. *Aspects physico-chimiques de l'interaction des éthers de cellulose avec la matrice cimentaire*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de St Etienne, 2006.
- [Pre 10] T. Preocanin, A. Selmani, D. Mazur, et N. Kallay. The effect of electrolytes on the surface potential at the rutile/aqueous interface. *Applied Surface Science*, 256 (17), p. 5412 – 5415, 2010.
- [Prv 07] C. Prévost. Rapport d'intervention : Chemin de Croix peint par Marret 1922. Rapport technique, Conservation - Restauration de Peintures, 2007.
- [Ras 89] F. Rassinoux, J. Petit, et A. Meunier. Ancient analogs of modern cement - calcium hydrosilicates in mortars and concretes from gallo-roman thermal bath of western France. *Journal of the American Ceramic Society*, 72 (6), pp. 1026 – 1032, 1989.
- [Rou 05] N. Roussel et R. Le Roy. The Marsh cone : a test or a rheological apparatus? *Cement and Concrete Research*, 35 (5), pp. 823 – 830, 2005.
- [Rou 06] N. Roussel. A thixotropy model for fresh fluid concretes : Theory, validation and applications. *Cement and Concrete Research*, 36 (10), pp. 1797 – 1806, 2006.
- [Rou 07a] N. Roussel. Rheology of fresh concrete : from measurements to predictions of casting processes. *Materials and Structures*, 40 (10), pp. 1001 – 1012, 2007.
- [Rou 07b] N. Roussel, M. Geiker, F. Dufour, L. Thrane, et P. Szabo. Computational modeling of concrete flow : General overview. *Cement and Concrete Research*, 37 (9), pp. 1298 – 1307, 2007.
- [Scr 08] S. Scrivener et R. Kirkpatrick. Innovation in use and research on cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 38 (2), pp. 128 – 136, 2008.
- [Sef 04] K. Sefiane. Effect of nonionic surfactant on wetting behavior of an evaporating drop under a reduced pressure environment. *Journal of Colloid and Interface Science*, 272 (2), pp. 411 – 419, 2004.
- [Sim 05] C. Simonnet. *Le béton, histoire d'un matériau*. Parenthèses, Paris, 2005.
- [Siq 73] D. Siqueiros. *L'art et la révolution : Réflexions à partir du muralisme mexicain*. Editions sociales, Paris, 1973.
- [Son 11] R. Song et H. Colfen. Additive controlled crystallization. *Crystengcomm*, 13 (5), pp. 1249 – 1276, 2011.
- [sri 11] www.srim.org. consulté en août 2011.
- [Sta 01] J. Stark, U. Frohburg, et B. Moser. *Calcium hydroxide in concrete*, chapitre Investigations by environmental SEM : Ca(OH)₂ during hydration and during carbonation. The American Ceramic Society, 2001.
- [Ste 01] M. Stefanaggi. *La matière picturale : fresque et peinture murale*, chapitre Les techniques de la peinture murale. Edipuglia, Bari, 2001.
- [Tay 97] H. Taylor. *Cement chemistry*. Thomas Telford, Londres, 2nde édition, 1997.
- [Uem 01] K. Uemoto, V. Agopyan, et F. Vittorino. Concrete protection using acrylic latex paints : Effect of the pigment volument content on water permeability. *Materials and Structures*, 34 (237), pp. 172 – 177, 2001.
- [Van 04] Y. Vanhove, C. Djelal, et A. Magnin. A device for studying fresh concrete friction. *Cement Concrete and Aggregates*, 26 (2), pp. 35 – 41, 2004.

- [Van 05a] P. Vandenabeele, S. Bodé, A. Alonso, et L. Moens. Raman spectroscopic analysis of the Maya wall paintings in Ek'Balam, Mexico. *Spectrochimica Acta Part A*, 61 (10), pp. 2349 – 2356, 2005.
- [Van 05b] P. Vandenabeele, K. Lambert, S. Matthys, W. Schudel, A. Bergmans, et L. Moens. In situ analysis of mediaeval wall paintings : a challenge for mobile Raman spectroscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 383 (4), pp. 707 – 712, 2005.
- [Vil 05] S. Villar et H. Edwards. An extensive colour palette in Roman villas in Burgos, Northern Spain : a Raman spectroscopic analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 382 (2), pp. 283 – 289, 2005.
- [Vin 09] L. Vincent. Topic of the month : exploring myths about painting concrete. *Materials Performance*, 48 (9), pp. 46 – 50, 2009.
- [web 09] rsbweb.nih.gov/ij/. téléchargé en juin 2009.
- [Weh 62] K. Wehlte. *Wandmalerei : praktische Einführung in Werkstoffe und Techniken*. éditions Maier, 4ème édition, 1962.
- [Woo 07] A. Wood, J.-Y. Lee, et L. Struble. Effect of material parameters on color of cementitious pastes. *Journal of ASTM International*, 4 (8), pp. 1 – 18, 2007.
- [Yah 03] A. Yahia et K. Khayat. Applicability of rheological models to high-performance grouts containing supplementary cementitious materials and viscosity enhancing admixture. *Materials and Structures*, 36 (260), pp. 402 – 412, 2003.
- [Zha 01] T. Zhang, S. Shang, F. Yin, A. Aishah, A. Salmiah, et T. Ooi. Adsorptive behavior of surfactants on surface of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 31 (7), pp. 1009 – 1015, 2001.
- [Zho 10] D. Zhou et A. Keller. Role of morphology in the aggregation kinetics of ZnO nanoparticles. *Water Research*, 44 (9), pp. 2948 – 2956, 2010.
- [Zor 06] T. Zorba, E. Pavlidou, M. Stanojlovic, D. Bikiaris, K. Paraskevopoulos, V. Nikolic, et P. Nikolic. Technique and palette of XIIIth century painting in the monastery of Mileseva. *Applied Physics A*, 82 (4), pp. 719 – 725, 2006.

Liste et propriétés des agents décofrants utilisés

Liste des différents agents décofrants utilisés :

Famille	Molécule	HLB	Notation
Eau déminéralisée	H_2O	-	Eau
Huile végétale	Base : Tétraoléate de pentaéarithritol Solvant : Terpinéol Acidiant : Acide oléique	-	H
Tensioactifs non ioniques	$R_1 - (O - CH_2 - CH_2)_3 - OH$	8,0	A
	$R_1 - (O - CH_2 - CH_2)_5 - OH$	10,5	B
	$R_1 - (O - CH_2 - CH_2)_{10} - OH$	13,8	C
	$R_2 - (O - CH_2 - CH_2)_5 - OH$	9,9	D
	$R_3 - N - O - CH_2 - CH_2 - OH$ $O - CH_2 - CH_2 - OH$	-	E

R_1 est une chaîne hydrocarbonée linéaire comprenant en moyenne 13 atomes de carbone.
 R_2 est une chaîne hydrocarbonée aliphatique comprenant entre 16 et 18 atomes de carbone.
 R_3 est une chaîne hydrocarbonée linéaire comprenant en moyenne 12 atomes de carbone.

Propriétés des différents solutions de décofrage :

Produit	Aspect	η (mPa.s)	γ_l (mN/m)	pH
Eau	Liquide transparent	1	70	7
H	Liquide jaune translucide	45	32,8	4
A_{10}	Liquide transparent déphasé	20	28,8	7
B_{10}	Liquide blanc	50	28,9	4,5
C_{10}	Liquide transparent	20	29,4	4
D_{10}	Liquide blanc	40	34,6	4
E_{10}	Liquide transparent	20	37,7	9

Produit	Aspect	η (mPa.s)	γ_l (mN/m)	pH
B_1	Liquide blanc	30	27,5	6,5
B_5	Liquide blanc	50	27,9	5,5
B_{10}	Liquide blanc	50	28,9	4,5
B_{20}	Liquide blanc	1000	Trop visqueux	6
B_{50}	Gel transparent	$>10^5$	Trop visqueux	6
B_{90}	Liquide transparent	90	29,9	7
B_{100}	Liquide transparent	90	31,5	7

Glossaire

Agent de décoffrage ou agent décoffrant Produit organique appliqué sur le coffrage afin de le protéger et d'en limiter l'adhésion au béton.

Arriccio En peinture murale, couche d'enduit grossier de quelques centimètres d'épaisseur située entre le mur et l'intonaco.

Béton Matériau composite utilisé en construction constitué d'eau, de ciment, de sable et de granulats.

Béton armé Béton renforcé par des armatures métalliques.

Béton fibré Béton contenant des fibres métalliques ou organiques.

Béton ultra haute performance Béton possédant une résistance en compression très élevée (jusqu'à 200 MPa).

Brut de décoffrage Désigne une surface de béton immédiatement après décoffrage, n'ayant subi aucun post-traitement.

Cendre volante Cendre provenant des résidus d'usines d'incinération.

Ciment Matière poudreuse qui réagit au contact de l'eau pour former une pâte qui durcit au cours du temps.

Ciment Portland Ordinaire Type de ciment constitué à 95% de clinker.

Chaux Matière blanche obtenue par calcination du calcaire $CaCO_3$.

Chaux vive CaO , produit direct de la calcination du calcaire.

Chaux éteinte $Ca(OH)_2$, obtenue par mélange d'eau et de chaux vive.

Clinker Granules grises obtenues par calcination d'un mélange de calcaires et d'argiles. Ingrédient principal du ciment.

Coffrage Structure provisoire utilisée pour mettre en forme le béton.

Coulis de ciment Mélange d'eau et de ciment.

Détrempe Technique de peinture faisant appel à des liants organiques.

Eau capillaire Eau contenue dans la macro-porosité du béton.

Eau de chaux Solution de chaux éteinte avec un fort excès d'eau.

Eau de gel Eau contenue dans les $C-S-H$.

Eau intersticielle Cf. Eau capillaire

Enduit En peinture murale, couche destinée à préparer le support avant l'application des pigments.

Ettringite Espèce minérale composée de sulfate de calcium et d'aluminium hydraté.

Filler Fin granulat (jusqu'à 125 μm) utilisé comme charge minérale dans les matériaux de construction.

Fumée de silice Silice amorphe, sous-produit de l'industrie métallurgique.

Gâchage Action de mélanger les différents constituants du béton.

Giornata Portion d'une peinture à fresque réalisée en une journée de travail par l'artiste.

Granulats Fragment de roche utilisé dans les matériaux de construction.

Gypse Sulfate de calcium hydraté $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

Intonaco En peinture murale, couche d'enduit fin de quelques millimètres d'épaisseur située sur l'intonaco.

Intonachino En peinture murale, couche d'enduit micrométrique parfois appliquée par dessus l'intonaco.

Lait de chaux Solution de chaux éteinte avec un excès d'eau.

Liant aérien Liant qui fait prise au contact de l'air.

Liant hydraulique Liant qui fait prise par une réaction d'hydratation.

Liant minéral Matière poudreuse qui, mélangée à de l'eau, forme une pâte solide.

Mortier Mélange d'eau, de ciment et de sable.

Pâte de ciment Cf. Coulis

Plâtre Enduit à base de gypse.

Portlandite Hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$.

Pouzzolanes Cendres volcaniques.

Ragréage Opération consistant à mettre un enduit de finition sur une surface dans le but de l'aplanir.

Réaction pouzzolanique Réaction entre la portlandite et les sources de silice du béton (cendres volantes, fumées de silices) qui forme des $C-S-H$.

Superplastifiant Polymère ajouté au béton en vue d'en améliorer l'ouvrabilité tout en diminuant la teneur en eau.

Tempera Cf. Détrempe

ANNEXES

A	Données supplémentaires sur l'étude de la fresque	267
B	Méthodes de caractérisation	273
C	Colorimétrie	278
D	Lecture d'un spectre RBS	281
E	Influence de l'agent décoffrant sur la germination et la croissance des cristaux de portlandite	283

A Données supplémentaires sur l'étude de la fresque

A.1 Publications étudiées dans la revue bibliographique

Réf.	Lieu	Époque	Réf.	Lieu	Époque
[Bry 08]	Grèce	-1500	[Pav 06]	Albanie	XVIe siècle
[Del 91]	France	-IIe siècle	[Mug 06]	Italie	XIIIe siècle
[Edw 99]	Cisjordanie	Ier siècle	[Dan 07]	Grèce	XIIIe - XIVe siècles
[Pat 05]	Italie	Du -100 à 100	[Ior 11]	Grèce	XIVe siècle
[Van 05b]	Mexique	De -400 à 900	[App 09]	Italie	XVe siècle
[Goo 07]	Honduras	De -100 à 100	[Dan 09]	Chypre	XVe siècle
[Bia 07]	Jordanie	Ier siècle	[Van 05a]	Belgique	XVe siècle
[Vil 05]	Espagne	Ier siècle	[Per 04]	Espagne	XVe siècle
[Del 84]	France	Ier siècle	[Per 03]	Italie	XVe siècle
[Can 10]	Italie	Ier siècle	[Her 08]	Roumanie	XVIe siècle
[Edw 09]	Angleterre	Ier siècle	[Civ 08]	Albanie	XVIe siècle
[Edw 03]	Angleterre	IIIe - IVe siècles	[Ber 03]	Italie	XVIe siècle
[App 95]	Italie	XIe siècle	[Bia 09]	Italie	XVIe siècle
[Ana 06]	Balkans	du IXe au XVIe siècle	[Dan 08]	Grèce	XVIe - XVIIe siècles
[Edw 05]	Angleterre	XIIe siècle	[Ajo 04]	Italie	XVIIe siècle
[Zor 06]	Serbie	XIIIe siècle			

Tab. A.1 – *Panel de publication étudié pour la revue bibliographique*

A.2 Pigments utilisés en peinture à fresque

- Rouges et dérivés : Ogres (argiles + hématite Fe_2O_3), cinabre HgS , minium Pb_3O_4 , hématite pure, réalgar As_4S_4 , caput mortuum (une hématite très pure), vermillon (version synthétique du cinabre), crocoïte $PbCrO_4$.
- Jaunes : Ogres (argiles + goethite $FeO(OH)$), goethite pure, limonite (minéral contenant plusieurs hydroxydes de fer), massicot PbO , terre de Sienne (argile + Fe_2O_3 + MnO_2), jaune de plomb étain Pb_2SnO_4 .
- Bleus : Lapis-lazuli, azurite $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$, smalt (verre teinté au cobalt et broyé), bleu égyptien, bleu Maya, chrysocolle (silicate de cuivre).
- Verts : Terres vertes (mélange de silicates de fer, manganèse, aluminium ...), malachite $Cu_2(CO_3)(OH)_2$, brochantite $Cu_4SO_4(OH)_6$.
- Noirs : Carbone amorphe.
- Blanc : Calcaire, blanc de plomb ($PbCO_3$), $Pb(OH)_2$.

La figure A.1 propose un aperçu de l'occurrence des différents pigments dans le panel de publications étudiées. Les jaunes, verts, noirs et blancs sont souvent traités avec le même pigment, respectivement des ogres, des terres vertes, du carbone et de la calcite. La palette est plus variée pour les bleus et les rouges.

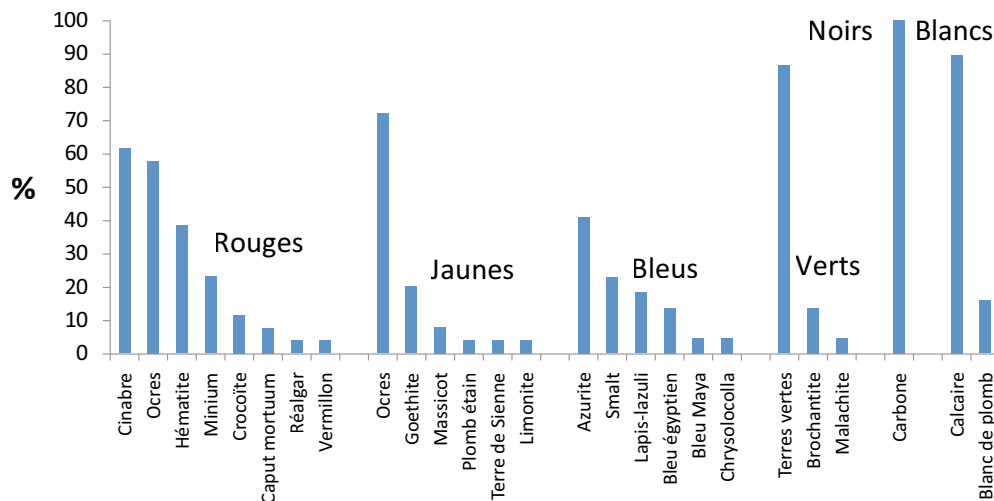


Figure A.1 – Pour chaque couleur, pourcentage de publications mentionnant l'usage d'un pigment donné

A.3 Chemin de Croix de Fourqueux

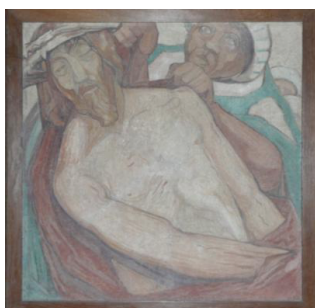


Figure A.2 – Stations I à VIII du chemin de Croix de Fourqueux

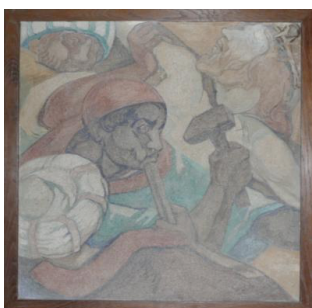
- | | |
|-------|--|
| I- | Jésus est condamné à la crucifixion |
| II- | Jésus est chargé de sa croix |
| III- | Jésus tombe pour la première fois |
| IV- | Jésus rencontre Marie |
| V- | Simon de Cyrène aide Jésus à porter sa croix |
| VI- | Sainte Véronique essuie le visage de Jésus |
| VII- | Jésus tombe pour la seconde fois |
| VIII- | Jésus rencontre les femmes de Jérusalem |
| IX- | Jésus tombe pour la troisième fois |
| X- | Jésus est dépouillé de ses vêtements |
| XI- | Jésus est cloué sur la croix |
| XII- | Jésus meurt sur la croix |
| XIII- | Jésus est descendu de la croix |
| XIV- | Jésus est mis au tombeau |



IX



X



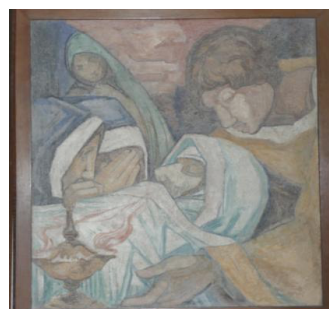
XI



XII



XIII



XIV

Figure A.3 – *Stations IX à XIV du chemin de Croix de Fourqueux*

A.4 Relevés colorimétriques et prélèvements sur la fresque de St Hippolyte

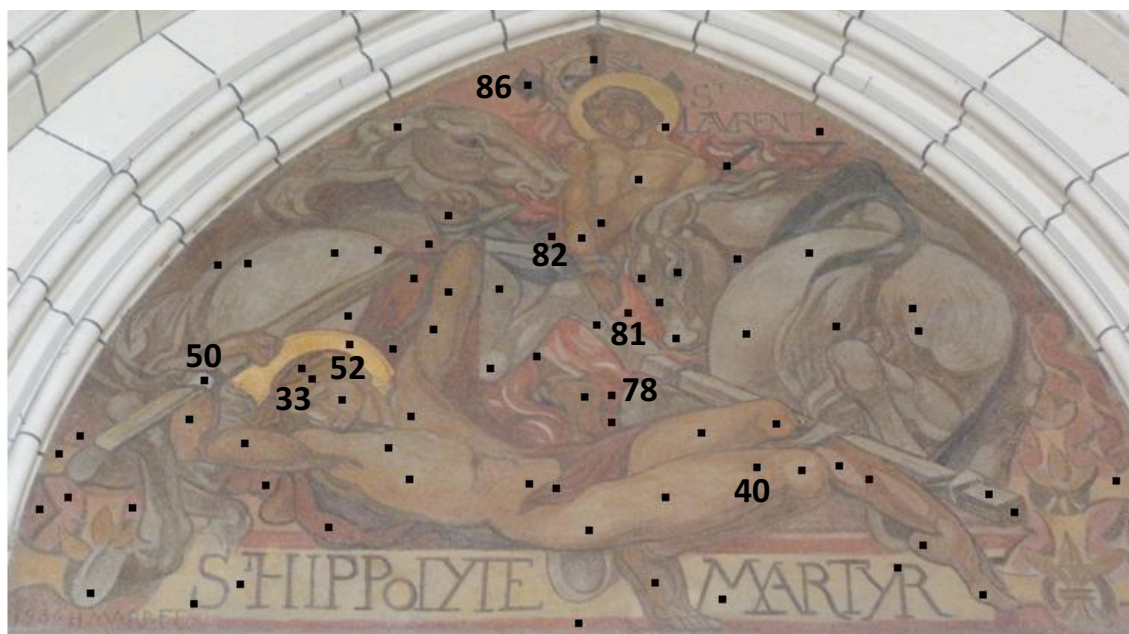


Figure A.4 – Emplacement des 87 pointés colorimétriques sur St Hippolyte. Les points mentionnés explicitement dans le texte sont numérotés.



Figure A.5 – Origine des prélèvements mentionnés dans le texte de ce document

A.5 Prélèvement sur les panneaux de Fourqueux

La figure A.6 localise les origines des prélèvements de Fourqueux, en se limitant à ceux mentionnés explicitement dans le texte de ce document.



Figure A.6 – *Origine des prélèvements de Fourqueux mentionnés dans le texte de ce document*

B Méthodes de caractérisation

B.1 Microscopie optique

B.1.1 Étude de la fresque

Les observations à la loupe binoculaire ont été effectuées sur une Nikon SMZ-10A équipée d'objectifs $\times 0,5$ et $\times 1,5$ et reliée au logiciel Picture Project.

Le microscope optique utilisé est un Nikon type 115 équipé d'objectifs $\times 5$, $\times 10$ et $\times 20$, qui permet de travailler en lumière blanche (lampe au xénon) ou en UV. Le microscope est doté d'une caméra DS-Fil Nikon reliée au logiciel NIS-Elements F 2.30.

B.1.2 Étude des mortiers

Les observations à la loupe binoculaire présentées dans les parties III et IV ont été effectuées sur une Olympus SZH10 couplé à un appareil photo numérique Olympus C-7070.

Le microscope optique utilisé pour l'observation des solutions de décoffrage est un microscope en transmission Zeiss Axioplan Pol équipé d'objectifs $\times 2,5$, $\times 10$, $\times 20$ et $\times 40$ et relié au logiciel Analysis.

Lorsque nécessaire, les images obtenues aussi bien à la binoculaire qu'au microscope ont été traitées et analysées à l'aide du logiciel libre ImageJ [web 09].

B.2 Enrobage et polissage des sections

B.2.1 Prélèvements de fresques

Les prélèvements de fresques ont été enrobés à froid dans une résine polyester transparente additionnée d'un durcisseur (2 à 4% en volume). Les blocs obtenus ont été polis au carbure de silicium jusqu'au grade 1200, puis au diamant jusqu'au quart de micromètre.

B.2.2 Échantillons de mortier

Les échantillons de mortier ont été imprégnés à froid à l'aide d'une résine epoxy puis polis au carbure de silicium puis au diamant jusqu'au quart de micromètre.

B.3 Microscopie Électronique à balayage

Trois dispositifs différents ont été utilisés pour les observations MEB, chacun étant couplé à un dispositif d'analyse EDS :

- Un MEB classique (JEOL JSM-840) utilisé essentiellement pour de l'imagerie
- Un MEB classique (PHILLIPS XL 30 CP) utilisé pour de l'analyse quantitative et des cartographies EDS

- Un FEG environnemental (FEI QUANTA 400) réservé à des observations à fort grandissement

Les échantillons ont été rendus conducteurs soit par dépôt de carbone soit par métallisation au platine-palladium.

Les surfaces des échantillons ont été observées en électrons secondaires afin d'obtenir un contraste de texture, les sections polies ont été observées en électrons rétro-diffusés afin d'obtenir un contraste chimique.

Les observations ont été réalisées à des tensions d'accélération classiques (entre 10 et 20kV).

B.4 Diffraction de Rayons X

Le faisceau utilisé en DRX provient de la raie K du cuivre ($\lambda = 1,54\text{\AA}$). Il a un diamètre de 250 μm . La détection se fait par le système 2D Imaging Plate Rigaku R-axis IV. Les données sont acquises sur le logiciel Fit2D puis transférées dans le logiciel EVA qui permet de les comparer à des bases de données.

Les analyses se font en incidente rasante. La zone d'analyse est de l'ordre du mm^2 .

B.5 Spectrométrie Raman

Les analyses Raman ont été effectuées sur un dispositif Jobin Yvon Horiba relié au logiciel d'acquisition LabSpec, avec une source laser verte de 532 nm de longueur d'onde.

B.6 Granulométrie

La taille des pigments a été mesurée par granulométrie laser sur un granulomètre Malvern MS2000. Les pigments ont été dispersés dans de l'éthanol.

La granulométrie laser repose sur le principe de diffraction de la lumière : l'interaction du faisceau laser micrométrique avec les différentes particules provoquent des phénomènes d'interférence et provoquent une extinction caractéristique du nombre et de la taille des grains.

B.7 Spectrométrie de Photoélectrons

La spectrométrie de photoélectrons (XPS) repose sur le principe suivant (figure B.1) : l'échantillon analysé est soumis sous ultra-vide à un bombardement de photons X qui provoquent l'ionisation des premières couches du matériau et l'éjection d'électrons – baptisés photoélectrons.

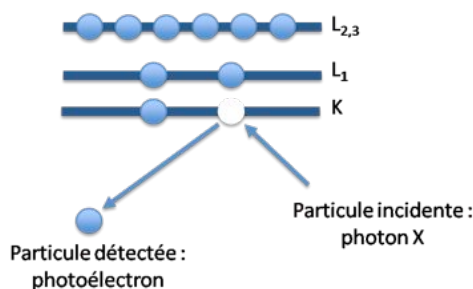


Figure B.1 – Exemple d'éjection d'un photoélectron sous l'impact d'un faisceau de photons X

L'énergie de liaison de ces photoélectrons renseigne non seulement sur la nature de l'atome dont provient l'électron, mais aussi sur son environnement chimique : par exemple, un électron provenant d'un atome de fer métallique n'aura pas tout-à-fait la même énergie qu'un électron provenant d'un atome de fer oxydé.

Les analyses ont été réalisées sur un spectromètre K-alpha de Thermofischer, avec un faisceau de photons de 1.48 keV issus de l'ionisation de la raie K d'une anode d'aluminium.

B.8 Tensiométrie

Les tensions superficielles γ_l des solutions décoffrantes ont été mesurées par la méthode de la plaque de Wilhelmy. Cette méthode consiste à plonger une lame mince de platine dans le liquide étudié. La tension superficielle du liquide provoque la formation, le long de la lame, d'un ménisque dont le poids P vaut :

$$P = p \cdot \gamma_l \cdot \cos \theta$$

où p est le périmètre de la lame et θ l'angle entre la lame et le ménisque (figure B.2). Lorsque la lame est retirée du liquide et que celui-ci se "détache", on a $\theta = 0$ et $P = p \cdot \gamma_l$. La mesure par une balance du poids du ménisque à ce moment précis permet donc d'accéder facilement à la tension superficielle du liquide.

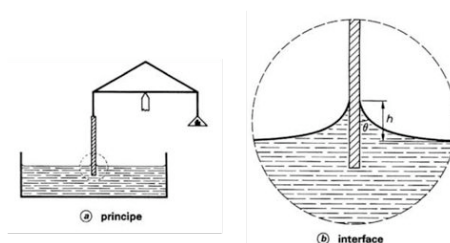


Figure B.2 – Principe de la lame de Wilhelmy

Les mesures ont été effectuées sur un tensiomètre 3S GBX en plongeant une lame de platine dans un cristalliseur soigneusement nettoyé à l'eau et à l'éthanol. Chaque tension superficielle a été calculée en faisant une moyenne de trois mesures.

B.9 Porosimétrie par Intrusion de Mercure

La porosité de certains échantillons de mortier a été mesurée par Porosimétrie par Intrusion de Mercure. Cette technique repose sur le fait qu'il faut imposer au mercure une certaine pression pour le faire pénétrer dans les pores d'un certain diamètre. D'après la loi de la Laplace-Young, la pression P peut-être reliée au rayon r des pores par la formule :

$$P = \frac{-2\gamma.\cos\theta}{r}$$

où γ est la tension superficielle du mercure et θ l'angle de contact entre le mercure et la paroi du pore.

Pour mesurer la porosité de surface, les échantillons de mortiers, typiquement des cubes de 1 cm de côté, sont enrobés de résine afin de boucher les pores du fond et des côtés. Le mercure est inséré dans la porosité en appliquant une pression graduelle. Pour chaque palier de pression, le volume de mercure introduit est mesuré, ce qui permet d'évaluer non seulement le volume total de la porosité mais également la distribution des diamètres d'entrée des pores.

Cette méthode d'évaluation de la porosité peut présenter de nombreux artefacts (des pores de petits diamètres peuvent cacher des pores de plus grand diamètre, la pression du mercure sur les parois des pores est susceptible d'endommager la structure, etc...) et les résultats obtenus doivent être considérés avec beaucoup de précaution.

B.10 Profilométrie optique

L'appareil utilisé repose sur le principe de la microscopie confocale à champ étendu, illustré figure B.3. Une source de lumière polychromatique est décomposée par un prisme dans l'espace au-dessus de l'échantillon en un continuum d'images monochromatiques. Par microscopie confocale, un détecteur sélectionne la lumière monochromatique réfléchie par le point surface de l'objet. La succession de couleurs dans le continuum étant connue, la longueur d'onde de la lumière réfléchie informe sur l'altitude du point d'impact. la méthode optique est particulièrement bien adaptée pour les mortiers étudiés, qui ont un fort pouvoir réfléchissant.

Les mesures ont été effectuées avec un crayon optique dont l'amplitude maximale est de 300 μm . Le diamètre du spot est de 2 μm et la résolution en hauteur de 0,01 μm . Selon les cas, la mesure a été faite sur une ou deux dimensions. Dans le cas d'une ligne, le pas de mesure était de 5 μm . Dans le cas d'une surface, des zones de 4 \times 4 mm² ont été scannées avec un pas de 10 μm .

Les données ont été traitées avec le logiciel MountainsMap, qui permet de corriger les défauts d'horizontalité, de filtrer la rugosité ou la topographie selon les données recherchées, d'extraire des profils à partir d'une surface et de calculer les paramètres de rugosité.

B.11 Mesure des angles de goutte

Les angles de goutte statiques entre les solutions de décoffrage et les coffrages ont été mesurées sur un DSA 100 KRUSS couplé au logiciel Digidrop.

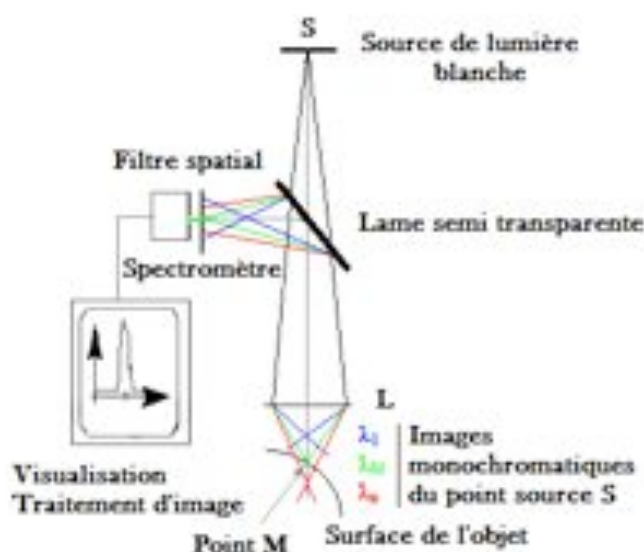


Figure B.3 – Principe de la profilométrie optique par microscopie confocale à champ étendu

Les gouttes ont été formées dans des seringues jetables de 0,5 mm de diamètre. Le volume de la goutte est contrôlé par l'utilisateur, il est de l'ordre de 3 à 4 μL .

L'étalement de la goutte a été filmé et l'angle de contact θ automatiquement mesuré par analyse d'image toutes les 0,67 secondes de $t = 0$ à $t = 120$ s.

B.12 Calorimétrie isotherme

Le suivi de l'hydratation du ciment par calorimétrie s'est effectué sur un calorimètre isotherme TAM air constitué de 8 cellules de mesures. Les pâtes de ciment ont été réalisées à partir de 10g de ciment, 5g d'eau et 1g d'additif le cas échéant. Les ingrédients ont été pesés séparément avec une précision de 0,001g puis mélangés juste avant l'introduction du mélange dans le calorimètre. Le suivi de la chaleur d'hydratation a été réalisé sur 72 heures.

C Colorimétrie¹

C.1 La couleur : une introduction

La couleur d'un objet n'est pas une propriété intrinsèque du matériau comme peuvent l'être sa forme, sa masse, etc. La couleur est un phénomène qui résulte de l'interaction entre trois composants : une source lumineuse (par exemple le soleil), un objet et un récepteur (par exemple l'oeil humain).

Selon la nature et les caractéristiques de ces trois composants, la perception de couleur peut changer radicalement. Par exemple, la nature de la source lumineuse a toute son importance : l'oeil humain n'est sensible qu'aux longueurs d'ondes comprises entre 380 et 780 *nm*, que l'on appelle, dans une vision antropomorphique, le domaine visible. Par ailleurs, le même matériau paraîtra coloré différemment sous deux lumières différentes, par exemple sous la lumière blanche du soleil et sous la lumière jaune du lampe à sodium.

La mesure et la quantification de la couleur nécessite donc la définition de trois paramètres : une source, un matériau, et un observateur.

C.1.1 La source

Une source lumineuse est caractérisée par son spectre de densité spectrale, c'est-à-dire la répartition de la puissance qu'elle émet en fonction de la longueur d'onde. La Commission Internationale de l'Eclairage (CIE), autorité référente en matière de lumière et de couleur créée en 1931, définit une série d'illuminants normalisés, désignés par les lettres A à F, qui servent de référence dans les mesures de couleur. Les plus couramment utilisés sont les illuminants C et D, qui ont l'ambition de décrire la lumière du jour.

C.1.2 Le matériau

Lorsqu'un rayonnement incident éclaire un matériau, il peut être réfléchi, transmis à travers le matériau ou absorbé par le matériau. Pour chaque longueur d'onde, on définit la réflectance $R(\lambda)$ comme le pourcentage d'énergie réfléchi par rapport à l'énergie incidente.

C.1.3 L'observateur

L'observateur est défini par sa courbe de sensibilité spectrale, c'est-à-dire par son rendement en fonction de la longueur d'onde de la lumière reçue.

De la même façon qu'elle définit des illuminants de référence, la CIE définit des observateurs de référence, c'est-à-dire des sujets fictifs dont la réponse spectrale est parfaitement connue. L'élaboration de ces sujets est basée sur un panel d'individus jeunes, en bonne santé et ne présentant pas de défauts de vision. Deux observateurs de référence sont définis, l'un avec un champ de vision de 2° (défini en 1931) et l'autre avec un champ de vision de 10° (défini en 1964).

1. Informations tirées de [Del 87a] et [Eli 06]

C.2 Les espaces colorimétriques

La construction d'un espace colorimétrique repose sur le principe que chaque couleur peut-être décrite de façon unique par trois paramètres : sa teinte, qui différencie par exemple le rouge du bleu, sa saturation, qui différencie par exemple le rouge du rose, et sa luminance, qui différencie par exemple un rouge sombre d'un rouge vif.

L'ordre de l'arc-en-ciel bleu-vert-jaune-orangé-rouge fournit un classement naturel des couleurs par teinte, qu'il est facile de compléter en reliant le bleu au rouge, ce qui "ferme le cercle" en passant par le violet. En plaçant le blanc au centre du disque obtenu, il est facile de faire varier la saturation du plus pâle au plus intense en allant du centre vers les bords. Finalement, une troisième dimension permet d'introduire la notion d'intensité ou de réflectance.

C.3 Instrumentation

Deux dispositifs ont été utilisés pour mesurer les coordonnées colorimétriques, un dispositif portable et un dispositif fixe. Le principe de fonctionnement est le même dans les deux cas : l'objet étudié est éclairé par une lumière blanche et l'appareil mesure le spectre de réflectance produit par l'objet. A partir de ce spectre, les calculs des coordonnées colorimétriques peuvent être réalisés dans n'importe quel espace, moyennant choix préalable de l'illuminant et de l'observateur de référence.

Dans les deux cas, les appareils ont été calibrés sur des supports noir et blanc normalisés et les calculs des coordonnées $L^*a^*b^*$ se sont basés sur l'illuminant C et l'observateur standard 10°.

C.3.1 Relevés colorimétriques *in situ* pour l'étude des fresques

Le colorimètre portatif utilisé pour l'étude des fresques utilise une géométrie dite D / 8° définie par la norme de la CIE (figure C.1) : l'objet est éclairé de façon diffuse grâce à une sphère d'intégration et l'angle d'observation est de 8° par rapport à la normale.

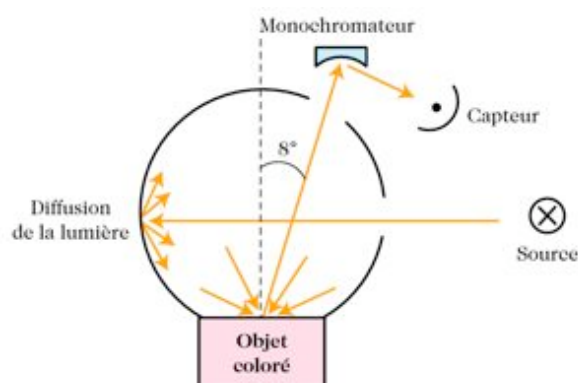


Figure C.1 – Représentation schématique du fonctionnement d'un spectro-photo-colorimétrie en géométrie D / 8°.

C.3.2 Relevés colorimétriques sur les pigments, les solutions décoffrantes et les mortiers

Les coordonnées colorimétriques des mortiers et de leurs constituants ont été mesurées à l'aide d'un gonio-spectro-photo-colorimètre, qui permet de faire varier les angles d'incidence et d'observation. Les mesures ont été faites avec des angles d'incidence et d'observation égaux.

La zone de mesure est plus petite que celle du colorimètre portatif, de l'ordre de quelques mm^2 .

D Lecture d'un spectre RBS

Après analyse des particules rétro-diffusées, le détecteur fournit un spectre dont l'aspect peut sembler déconcertant pour un oeil non-averti. Un exemple simple est proposé figure D.1.

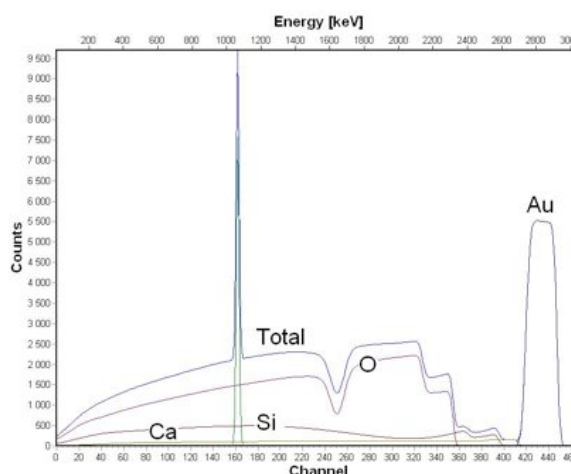


Figure D.1 – Exemple de spectre RBS

Un spectre RBS se compose de "fronts" successifs, chaque front correspondant à un élément. La position du front dépend du numéro atomique de l'élément : plus l'élément est lourd, plus le front est à une énergie élevée (c'est-à-dire plus il est à droite sur le spectre). Néanmoins un front peut être légèrement décalé sur la gauche si l'élément correspondant n'est pas présent en surface mais uniquement en profondeur : ce décalage traduit la perte d'énergie des particules rétro-diffusées lors de leur trajet retour.

Dans le cas au contraire où l'élément n'est présent qu'en surface du matériau, le front montant est immédiatement suivi d'un front descendant, qui traduit la disparition de l'élément : on observe alors un pic, d'épaisseur plus ou moins large selon la profondeur de "disparition" de l'élément.

La hauteur d'un pic ou d'un front est quant à elle directement proportionnelle à la concentration dans le matériau de l'élément correspondant.

En première approximation, un spectre RBS se lit donc de la manière suivante : la position du début d'un pic renseigne sur la profondeur à laquelle un élément est visible pour la première fois, l'épaisseur du pic renseigne sur la profondeur à laquelle un élément n'est plus visible – s'il s'agit d'un front, cela signifie que l'élément est présent sur toute l'épaisseur analysée –, et la hauteur du pic renseigne sur la concentration de l'élément. En réalité, l'aspect des pics peut être affectés par de nombreux paramètres, tels que la rugosité, la porosité, l'existence de gradients de concentration, etc. et l'interprétation peut être beaucoup plus complexe.

Reprenons à titre d'exemple le cas relativement simple de la figure D.1 : ce spectre fictif, obtenu par simulation informatique, représente un échantillon de verre doré, schématisé par une couche très épaisse de silice SiO_2 et d'oxyde de calcium CaO – considérée comme d'épaisseur infinie – et d'une couche superficielle constituée à 50% d'or et à 50% de silice. En lisant le spectre de droite à gauche, on rencontre d'abord le pic de la couche d'or qui débute au canal 455 et termine au canal 410. Vient ensuite le front du calcium au canal 410, puis un premier front de silicium au canal 400, qui correspond à la silice superficielle. Il est

suivi d'un second front au canal 370, celui de la silice du substrat. Celle-ci étant située plus en profondeur que la silice superficielle, elle forme un front légèrement décalé vers la gauche. Ensuite viennent les deux fronts successifs de l'oxygène, celui de la couche superficielle et celui du substrat. Le creux au canal 250 et le pic au canal 160 sont dûs à des résonances non-Rutherford respectivement de l'oxygène et de l'hélium. Les réactions non-Rutherford sont une forme d'interaction alternative entre le matériau et les protons incidents, qui se produit surtout pour les éléments légers, dont la barrière coulombienne est faible. Les protons franchissent cette barrière coulombienne et, au-lieu d'interagir avec le noyau en une réaction nucléaire classique, sont rétro-diffusés de manière "non-rutherford", c'est-à-dire sans obéir aux lois de la cinématique.

E Influence de l'agent décoffrant sur la germination et la croissance des cristaux de portlandite

Une série de plaques de mortier ne contenant pas de pigments a été spécialement fabriquée pour étudier l'influence de la composition de l'agent décoffrant sur les propriétés des cristaux de portlandite (quantité, taille, forme et orientation).

Les mortiers ont été coffrés horizontalement avec des solutions de tensioactifs A, B, C et D. Contrairement à l'étude des pigments, pour laquelle seul le tensioactif B a été testé en plusieurs proportions, tous les tensioactifs ont cette fois-ci été testés à 1, 5, 10, 20 et 100% dans l'eau.

Le comptage et la mesure des cristaux de portlandite en surface de mortier ont été effectués par analyse d'image à l'aide du logiciel ImageJ. L'analyse d'image est un outil souvent utilisé pour quantifier la structure des hydrates du ciment en général, et de la portlandite en particulier [Dia 01, Gla 01, Gal 07], mais elle est en général appliquée à des images de sections polies observées au MEB. Dans le cas de cette étude, il était plus pertinent de travailler sur les surfaces des échantillons, et étant donné la taille des cristaux, d'utiliser des images prises à l'échelle macroscopique.

Les surfaces des mortiers ont donc été photographiées sous la binoculaire, les zones photographiées ayant été préalablement colorées à l'aide d'un feutre noir. Cette étape permet, en utilisant les propriétés anti-taches des cristaux, de créer un contraste entre la pâte de ciment et la portlandite afin que le logiciel puisse facilement faire la distinction.

Chaque image a ensuite été traitée sous ImageJ en suivant la procédure suivante :

- Le contraste et la luminosité sont ajustés en utilisant la fonction automatique du logiciel, en basant l'optimisation non pas sur l'image complète mais sur l'histogramme de l'une des particules de portlandite. Cette étape permet de créer une image très contrastée, sur laquelle les cristaux apparaissent rouges - orangés et le fond noir.
- Les images sont ensuite converties en binaire et inversées. Après cette étape, les cristaux apparaissent en noir sur fond blanc.
- Le bruit est supprimé en utilisant la fonction "remove outliers" du logiciel, qui remplace chaque pixel par la valeur moyenne de ses voisins dans un diamètre fixé par l'utilisateur.
- Finalement, la fonction "watershed" détermine automatiquement la frontière de chaque particule. Cette étape du traitement est potentiellement la principale source d'erreur. La fonction "watershed" est bien adaptée à la segmentation de particules convexes qui ne se chevauchent pas trop. Dans certains cas, le logiciel n'a pas été capable de séparer correctement les particules, comptant deux cristaux voisins comme un seul gros cristal.

La figure E.1 montre un exemple d'image avant et après traitement.

Après traitement des images, les particules ont pu être comptées et mesurées, en prenant soin d'exclure du comptage celles situées sur les bords de l'image. Les cristaux sont caracté-

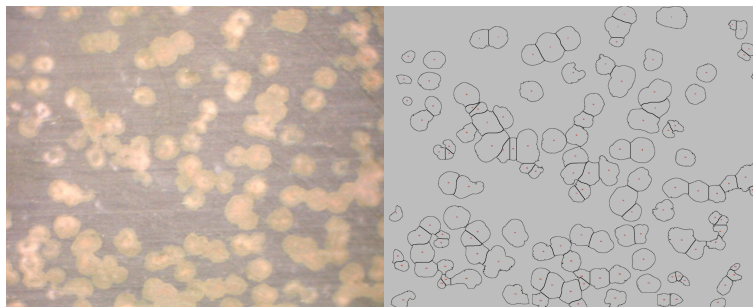


Figure E.1 – Photographie à la binoculaire d'un mortier coffré horizontalement avec la solution B_{10} , avant et après traitement par le logiciel ImageJ

risés individuellement par leur diamètre de Feret, qui est la plus longue distance entre deux points d'une particule, et globalement par la fraction surfacique totale qu'ils occupent à la surface du mortier.

Les tableaux E.1, E.2 et E.3 synthétisent respectivement, pour l'ensemble des solutions testées, la quantité moyenne de particules de portlandite par cm^2 , leur diamètre de Feret moyen, et la proportion surfacique moyenne qu'elles occupent. Les mesures n'ont pas pu être réalisées dans le cas du tensioactif A à cause du chevauchement des cristaux, dont les frontières ne sont pas discernables. Pour les systèmes B_{100} et C_{100} , la rugosité importante des surfaces a rendu l'analyse impossible en raison de bruit excessif sur les images.

% tensioactif	1%	5%	10%	20%	100%
<i>B</i>	750	400	280	90	n.m.
<i>C</i>	0	0	0	100	n.m.
<i>D</i>	930	590	220	210	137

Tab. E.1 – Quantité moyenne d'amas de portlandite par cm^2

% tensioactif	1%	5%	10%	20%	100%
<i>B</i>	223	257	386	200	n.m.
<i>C</i>	-	-	-	247	n.m.
<i>D</i>	126	282	360	214	202

Tab. E.2 – Diamètre de Feret moyen en micromètres des amas de portlandite

% tensioactif	1%	5%	10%	20%	100%
<i>B</i>	29,1	36,3	25,8	2,80	n.m.
<i>C</i>	0	0	0	4,00	n.m.
<i>D</i>	15,1	36,3	25,8	6,20	2,80

Tab. E.3 – Fraction surfacique moyenne en % couverte par les amas de portlandite

Les résultats présentés dans le tableau E.1 montrent que tous les tensioactifs testés ont tendance à favoriser la germination de la portlandite. Sur la référence PVC, aucun cristal n'est observé, alors que les mortiers coffrés avec les tensioactifs présentent entre 40 et 1000

cristaux de portlandite par cm^2 .

Pour interpréter correctement les résultats, il faut rappeler que la méthode utilisée pour compter les particules fonctionne bien pour les cristaux parallèles, mais est moins fiable pour le comptage des cristaux perpendiculaires. En effet, l'encre utilisée pour créer le contraste a tendance à s'accumuler entre les feuillets de portlandite. Par ailleurs, vus de la surface, les cristaux perpendiculaires forment des amas plus petits et irréguliers que les parallèles et peuvent parfois être éliminés par erreur de l'image comme étant du bruit. Par conséquent, les résultats obtenus sont davantage représentatifs de la germination – croissance de portlandite parallèlement à la surface que de la germination totale.

C'est pour cette raison que la quantité de portlandite diminue aussi bien avec le HLB du tensioactif qu'avec sa proportion dans l'eau : les observations MEB avaient montré que les HLB plus élevés et les plus fortes proportions de tensioactif favorisent plutôt une croissance perpendiculairement à la surface.

Dans le cas de 10% de tensioactif, la diminution de nombre de cristaux est compensée par des tailles de cristaux plus grande, avec pour conséquence des surfaces occupées du même ordre de grandeur.

Le tableau E.2 montre que les cristaux induits par les tensioactifs sont considérablement plus grands que les amas présents habituellement dans le volume des bétons (typiquement de 1 à 30 μm de large, voir partie I), ce qui n'est pas étonnant dans la mesure où ils ont davantage d'espace pour se développer. Aucune tendance évidente dans l'évolution du diamètre de Feret ne peut être identifiée. Il est possible cependant que la taille des cristaux augmente avec la proportion de tensioactif, mais comme les feuillets ont également tendance à changer d'orientation, ils ne sont plus détectés correctement par le logiciel.

Coloration superficielle du béton frais via l'agent de décoffrage

Résumé :

La coloration d'un béton, matériau faiblement chromatique, est obtenue soit par introduction de pigments dans son volume, soit par application d'un revêtement coloré sur sa surface. Ces travaux de thèse s'intéressent à une voie de coloration alternative innovante, qui consiste à introduire les pigments dans l'agent de décoffrage afin qu'ils soient transférés durablement vers la surface du béton frais au moment où celui-ci est coulé dans le coffrage. Cette méthode s'apparente beaucoup à la technique de peinture à fresque, qui a largement fait ses preuves en terme de durabilité. Dans un premier temps, l'étude de fresques sur chaux et sur ciment anciennes, ainsi que de reconstitutions, a permis d'identifier les principaux paramètres qui régissent le dépôt des pigments et leur adhésion durable au support : compatibilité du liant avec l'eau capillaire de l'enduit, granulométrie des pigments, cisaillement du pinceau à la surface de la fresque. Dans un second temps, la transposition de ces paramètres au cas du béton a conduit à l'identification de solutions satisfaisantes en terme de transfert et de durabilité de la couleur, mais aussi d'état de surface du béton (rugosité, porosité, homogénéité) : remplacement de l'huile de décoffrage par des tensioactifs non ioniques de faible viscosité et emploi de pigments correctement dispersés dans l'agent décoffrant. Finalement, l'étude des interfaces béton - agent décoffrant - coffrage a montré que le transfert durable des pigments repose sur un double mécanisme de démouillage de l'agent décoffrant par le béton en écoulement et de mélange des deux phases au niveau du front de la coulée, qui aboutit à la formation d'une interphase pigments - béton de plusieurs dizaines de micromètres d'épaisseur. La profondeur de pénétration des pigments sous la surface a pu être quantifiée grâce à la combinaison d'observations en microscopie électronique à balayage et d'analyses en spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford. La durabilité de la coloration a été évaluée par des mesures colorimétriques dans l'espace CIELab.

Mots clés : Béton, Colorimétrie, Surface, Fresque, Pigments, Analyse par faisceau d'ions

Superficial colouring of fresh concrete through the demoulding agent

Abstract:

Concrete is an achromatic material that can be coloured through two main techniques: introduction of pigments in the bulk of the material, or application of a coloured layer on the hardened surface. This work focuses on an innovating alternative technique: the pigments are mixed with the demoulding agent, so that they can be transferred to the fresh concrete while it is poured into the mould. This method is very similar to the long-lasting fresco painting technique. The first part of this work was dedicated to the study of ancient frescoes on lime or cement, in order to identify the main parameters responsible for the transfer and durable adhesion of the pigments to the plaster: compatibility between the binder and the capillary water of the plaster, grain size of the pigments and shear stress between the brush and the plaster surface. In the second part, these parameters were transposed to the case of concrete, which led to satisfactory solutions in terms of colour transfer and durability as well as surface properties of the concrete: the demoulding oil was replaced by low-viscosity non-ionic surfactants and the pigments were chosen to be finely dispersed in the demoulding solution. The last part consisted of a study of the mould - demoulding agent - concrete system and showed that the pigments are transferred to the concrete through the dewetting of the demoulding agent by the flowing concrete and the mixing of the two phases. This mechanism leads to the formation of a pigments - concrete interphase with a thickness of several tens of micrometers. The depth of the pigments was quantified through a combination of scanning electron microscopy and Rutherford back-scattering spectroscopy. The durability of the colour was evaluated by colour measurements in the CIELab colorimetric space.

Keywords: Concrete, Colorimetry, Surface, Fresco, Pigments, Ion beam analysis

